

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А. Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Федоров Юрий Викторович

**Фотоактивные супрамолекулярные системы на
основе краунсодержащих моно- и бисстириловых
красителей**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Москва
2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	9
1.1. Селективность комплексообразования и типы комплексов бискраунэфиров.....	10
1.2. Кооперативный эффект при комплексообразовании бискраун-эфиров.	11
1.3. Примеры бискраун-эфиров, размещенных на различных функциональных молекулярных платформах.	18
1.3. Молекулярные оптические сенсоры на основе бискраун-эфиров.	24
1.4. Комплексообразование бискраун-эфиров с катионами диаммония.....	33
1.4.1. Супрамолекулярные полимеры.	35
1.5. Фотохимические превращения бискраун-эфиров.....	39
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
2.1. Материалы.	45
2.2. Хроматография	46
2.3. Спектроскопия ЯМР	46
2.4. Масс-спектрометрия.	47
2.5. Оптическая спектроскопия.	47
2.6. Рентгеноструктурный анализ.	49
2.7. Спектрофотометрическое определение констант устойчивости комплексов.	50
2.8. Фотохимические реакции стироловых красителей	51
2.8.1. Расчет спектров поглощения Z-изомеров красителей и их комплексов.	51
2.8.2. Расчет квантовых выходов реакции E-Z-фотоизомеризации.	52
2.9. Изучение комплексообразования CB[7] с помощью спектроскопии ЯМР.	53
2.10. Изучение комплексообразования HP- β -CD с помощью спектроскопии ЯМР.	58
2.11. Радиоизотопный метод изучения экстракции катионов	60
2.12. Спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование двухцепочечной ДНК	60
2.13. Вискозиметрическое титрование.	61
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	62
ГЛАВА 3. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТАРИЛФЕНИЛЭТЕНОВ.....	66
3.1. Объекты и методы исследования.	66
3.2. Строение гетарилфенилэтеннов.....	67
3.2.1. Конформационный анализ гетарилфенилэтеннов 3.1-3.6 на основе двумерных спектров ЯМР ^1H	67
3.2.2. Рентгеноструктурный анализ гетарилфенилэтеннов.....	70
3.3. Комплексообразование КГФЭ с катионами металлов и дикарбоновыми кислотами.	74
3.3.2. Комплексообразование КГФЭ 3.1 с хлорной кислотой и катионами тяжелых и переходных металлов.	82
3.3.3. Смешанные комплексы КГФЭ 3.1.	85
3.4. Мультикомпонентные молекулярные системы.	88
3.4.1. Супрамолекулярные ансамбли на основе молекул гетарилфенилэтеннов и аминокислот.	88
3.4.2. Самоорганизация супрамолекулярных ансамблей на основе молекул гетарилфенилэтеннов, фталевой кислоты и катионов калия.....	92

3.4.3. Супрамолекулярные ансамбли на основе двух различных молекул гетарилфенилэтенов.	111
3.5. Фотохимические свойства КГФЭ.	117
3.5.1. Фотохимические свойства 15-краун-5-содержащего 4-стирилпиридина 3.1.	117
3.5.2. Фотохимические свойства 15-краун-5-содержащего 2-стирилхинолина 3.3.	121
3.6. Моно- и бискраунсодержащие гетарилфенилэтены – производные бензобистиазола и бипиридина.	127
3.5.1. Супрамолекулярная агрегация и фотохимия бис(краун-эфира) на основе бензобистиазола	127
3.7 Фотохимическое поведение соединения 3.7 и его комплексов.	137
3.7.1 E $\rightleftharpoons$ Z-фотоизомеризация соединения 3.7.	137
3.7.2 Фотодимеризация соединения 3.7.	140
3.7.3 Фотодимеризация комплексов соединения 3.7 с катионами бария.	142
3.7.4 Фотоизомеризация и фотодимеризация комплексов соединения 3.7 с катионами магния.	145
3.8. Супрамолекулярная агрегация и фотохимия краунсодержащих моно- и бис(стирил)бипиридинов.	147
3.8.1. Комплексообразование соединений E-3.11 и E,E-3.10.	149
3.8.2. Фотохимия лигандов E-3.11 и E,E-3.10 и их комплексов	158
3.8.2. Флуоресценция.	159
3.9. Супрамолекулярная агрегация краунсодержащих фенантролинов.	160
ГЛАВА 4. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОНО- И БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ.	164
4.1. Объекты исследования.	165
4.2. Влияние расположения стирилового фрагмента на оптические свойства и процесс комплексообразования ряда 2, 4, 6- моно - и бис(стирил)замещенных перхлоратов N-метилпиридиния, содержащих фрагменты бензо-15-краун-5-эфира.	167
4.2.1. Строение краунсодержащих моно- и бисстириловых красителей 4.1, 4.2, 4.7, 4.8	168
4.2.2. Оптические характеристики соединений 4.1, 4.2, 4.7, 4.8.	169
4.2.3. Комплексообразование соединений 4.1, 4.2, 4.7, 4.8.	171
4.2.4. Фотохимические реакции.	176
4.3. Строение, оптические свойства и комплексообразование моно- и бисстириловых красителей, содержащих фрагменты фенилазидитиакраун-эфира в качестве заместителей в N-метилпиридиниевом ядре.	182
4.3.1. Строение краунсодержащих моно- и бисстириловых красителей	182
4.3.2. Оптические характеристики лигандов 4.3, 4.4, 4.9, 4.10	183
4.3.3. Комплексообразование 4.3, 4.4, 4.9, 4.10 с катионами металлов и HClO ₄	185
4.4. Строение, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей, содержащих фрагменты бензокраун-эфира и фенилазидитиакраун-эфира в качестве заместителей в N-метилпиридиниевом ядре.	193
4.4.1. Синтез, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей, содержащих фрагменты краун-эфиров различной природы.	193
4.5. Особенности комплексообразования и фотохимических превращений моноэтиленовых производных фенилаза-дитиа-краун-эфира, содержащих бензотиазолиевый фрагмент.	199
4.6. Строение, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей с бензо-15-краун-5-содержащими стириловыми фрагментами, соединенными орто-, мета- или пара-ксилиленовым мостиком	210

4.6.1. Строение краунсодержащих бисстириловых красителей 4.15a,b,c,d.....	210
4.5.2. Оптические свойства бисстириловых красителей 4.15a,b,c,d.....	211
4.5.3. Комплексообразование краунсодержащих бисстириловых красителей 4.15a,b,c,d с катионами щелочноземельных металлов.	213
4.6. Оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей с азадитиа-15-краун-5-содержащими стириловыми фрагментами, соединенными орто-, мета- или пара-ксилиленовым мостиком.....	221
4.6.1. Оптические свойства бисстириловых красителей 4.16a,b,c.	221
4.6.2. Исследование комплексообразования методами оптической спектроскопии.	222
4.6.3. Исследование комплексообразования на твердой поверхности.....	225
4.6.3. Исследование комплексообразования методами спектроскопии ЯМР.	227
4.6.4. Эффекты кооперативности при комплексообразовании.	230
4.8. Фотохимические исследования краунсодержащих бисстириловых красителей и их комплексов с катионами щелочноземельных металлов.	249
 ГЛАВА 5. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТАРИЛФЕНИЛЭТЕНОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ.....	254
5.1. Объекты исследования.	255
5.2. Спектральные свойства КГФЭ и их комплексов с HP-β-CD.....	257
5.2.1. Электронные спектры поглощения КГФЭ 1.	257
5.2.2. Спектры флуоресценции КГФЭ 1.	258
5.2.3. Влияние концентрации циклодекстрина	259
5.2.4. Стехиометрия и константы устойчивости комплексов включения	261
5.2.5. Влияние температуры	263
5.2.6. Предполагаемая молекулярная структура комплекса КГФЭ 1:HP-β-CD.....	264
Приложение к главе 5.	281
 ГЛАВА 6. КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТУРИЛАМИ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УПРАВЛЯЕМЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.....	283
6.1. Комплексы «гость-хозяин» моно- и бисстириловых красителей с кукурбит[7]урилом	284
6.1.1. Изучение комплексообразования стириловых красителей с кукурбит[7]урилом методом оптической спектроскопии	287
6.1.2. Рентгеноструктурный анализ комплекса стирилового красителя (6) с кукурбит[7]урилом	296
6.1.3. Изучение комплексообразования стириловых красителей с кукурбит[7]урилом методом спектроскопии ЯМР	297
6.1.4. Комплексообразование стирилового красителя (2) с кукурбит[7]урилом в присутствии солей металлов	305
6.1.5. Кооперативное взаимодействие между стириловым красителем (7), катионами ртути и СВ[7]..	307
6.2. Фотохимические трансформации стирилового красителя (7) и его комплекса с кукурбит[7]урилом	312
6.2.1. Термическая реакция Z-E-изомеризации стирилового красителя (7) в комплексе с кукурбит[7]урилом	314
6.3. Спектрально-люминесцентные свойства стириловых красителей и их комплексов с кукурбит[7]урилом	315
6.4. Молекулярные машины на основе стириловых красителей и кукурбит[7]урила	320
6.4.1. Фотофизические свойства стириловых красителей (2,7,8).....	321
6.4.2. Фотофизические свойства комплексов стириловых красителей (2,7,8) с кукурбит[7]урилом	328

ГЛАВА 7. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ.	337
7.1. Разработка оптического химического сенсора на основе пластифицированных ПВХ-пленок для определения катионов Cu^{2+} в водных растворах.	337
7.2. Связывание краунсодержащих стироловых красителей с двухцепочечной ДНК.	340
7.3. Производные тиакраун-эфиров в качестве комплексонов в процессах экстракции жидкость-жидкость.	347
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	352
ВЫВОДЫ.	354
Список литературы	356

Введение.

Супрамолекулярная химия открывает широкие возможности для получения новых систем на основе сочетания различных типов соединений [Дж. В. Стивд, Дж. Л. Этвуд «Супрамолекулярная химия», ИКЦ «Академкнига»: Москва, 2007]. При образовании супрамолекулярных ансамблей изменяются химические и физические характеристики исходных компонент. Знание законов супрамолекулярной химии позволяет подбирать компоненты, самоорганизация которых приводит к получению ансамблей с требуемым набором характеристик.

Стильбены и их заряженные производные - стирилы достаточно широко представлены в химии, физике и биологии [Gertz Likhtenshtein. "Stilbenes. Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2010]. В области органической химии ведутся разработки подходов к получению широкого круга олефиновых производных. С точки зрения физико-химических исследований стильбены и стирилы важны тем, что в них сочетаются уникальные люминесцентные и фотохромные свойства. Данный класс соединений широко используется при изучении явления мультифотохромизма, для разработки систем с высоким сечением двухфотонного поглощения. Стильбеноподобные соединения содержатся в ряде растений, поэтому их изучение важно для биохимии и физиологии. На основе стильбеновых производных разрабатываются лекарственные препараты. Известно использование стильбенов и стирилов в качестве биологических маркеров и проб для анализа процессов мембранных переносов и структур протеинов. Примеры использования стильбенов и стирилов для получения материалов различного назначения многочисленны. В текстильной промышленности они применяются в качестве красителей и оптических отбеливателей. В комбинации с полимерами и неорганическими соединениями стильбены и стирилы используют в лазерах, радиационных детекторах, фотопроводниках, материалах для визуализации изображений. Они являются компонентами фотохромных, электролюминесцентных, нелинейно-оптических материалов, а также материалов для солнечных батарей.

В настоящей работе для получения новых фотоактивных систем была использована супрамолекулярная организация стириловых и бисстириловых производных. Следует отметить, что исследования отдельных представителей стильбеновых и стириловых красителей в составе различных супрамолекулярных комплексов в литературе известно. Автор данной диссертации в составе авторского коллектива опубликовал главу по фотоуправляемым лигандам в книге *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future*

Perspectives, 2005, Springer, Dordrecht, Berlin, посвященную в том числе и моностириловым красителям. Значительно меньше работ посвящено исследованиям супрамолекулярных структур на основе бисстириловых красителей. Однако сочетание двух стириловых фрагментов в одной молекуле значительно расширяет функциональные возможности красителей. Кроме обычных характеристик стириловых соединений, появляются свойства, связанные с взаимодействием двух стириловых фрагментов. Это, например, обуславливает возможность обмена электроном, энергией между стириловыми фрагментами, возможность фотохимической реакции циклоприсоединения между сближенными двойными связями. Бисстириловые производные рассматриваются также как наиболее перспективные в качестве биохимических маркеров, поскольку протяженная хромофорная система обеспечивает возможность взаимодействия с ДНК посредством залегания в малую бороздку.

Предметом рассмотрения данной диссертационной работы являются краунсодержащие бисстириловые красители и супрамолекулярные комплексы на их основе. Для полноты исследования были также рассмотрены и моностириловые аналоги бисстириловых соединений. В данных соединениях краун-эфиры играют роль ионных рецепторов, а фрагменты красителей обеспечивают возможность взаимодействия молекул с видимым светом. На основе краунсодержащих моно- и бисстириловых производных были получены комплексы с катионами металлов, а также с молекулами-контейнерами – циклодекстринами и кукурбитурилами, проанализированы состав и структура образующихся комплексов, установлены закономерности фотохимических и фотофизических процессов, протекающих в супрамолекулярных комплексах на их основе. При связывании катионов металлов ионофорным фрагментом молекулы красителя происходит существенное изменение физико-химических свойств системы, причем, эти изменения легко отслеживать оптическими методами. Эта особенность позволяет отнести исследуемые соединения к краунсодержащим сенсорам для детектирования ионов в растворах или на границе раздела фаз. Потенциальные области применения таких соединений включают медицинский и биохимический анализ, клеточную биологию, контроль состояния окружающей среды. С другой стороны, наличие стириловых фрагментов делает рассматриваемые соединения фотохромными. Они могут быть обратимо переведены из одной формы в другую под действием света. Фотохимические свойства данных соединений управляют их способностью к образованию комплексов с катионами и наоборот. Такие соединения являются ключевыми элементами для фотохимического управления ионной проводимостью, конструирования ионных

фотопереключаемых устройств, фотоуправляемой экстракции и катализа, фотоуправляемой интеркаляции с ДНК.

Исследование стирловых и стильбеновых красителей с циклодекстринами (ЦД) и кукурбитурилами (КБ) представляется важным как с теоретической, так и с практической точек зрения. Инкапсулирование органических молекул в полость ЦД и КБ открывает возможности модификации химических и физических свойств соединений, повышает их устойчивость к внешнему воздействию, а также позволяет получать молекулярные машины и устройства, разработка которых интенсивно ведется в ведущих мировых лабораториях.

Работа выполнялась в двух научных организациях: на начальном этапе работы проводились в Центре фотохимии Российской академии наук (в настоящее время Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук (ЦФ РАН)), а с 2008 года – в ИНЭОС РАН.

Автор приносит благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН д.х.н., проф. О.А. Федоровой, к.х.н. Е.Н. Гулаковой, к.х.н. Н. Э. Шепелю, к.х.н. Е.Ю. Черниковой, к.х.н. Д.В. Бердниковой, к.х.н. О.Ю. Колосовой, к.х.н. П.А. Панченко, д.х.н. А.С. Перегудову, к.х.н. В.В. Новикову, д.х.н. К.А. Лысенко, инженеру-исследователю С.В. Ткаченко, сотрудникам ЦФ РАН академику РАН, д.ф.-м.н. М.В. Алфимову, чл.-корр. РАН, д.х.н. С.П. Громову, к.х.н. В.Г. Авакяну, к.х.н. А.И. Ведерникову, а также к.х.н. М.М. Машура, к.х.н. Е.В. Туляковой, к.х.н. И.Е. Лобазовой, д.х.н. Л.Г. Кузьминой (Институт общей и неорганической химии РАН), Prof. R. Hester (York University, UK), Prof. J. Saltiel (Florida State University, USA), Dr. G. Jonusauskas (University of Bordeaux I, France), Prof. J.-J. Aaron (University Paris VII, France), Prof. L. Isaacs (University of Meriland, USA), Prof. F. Fages (Universite de la Mediterranee, Marseille, France), участвовавших в работе на разных ее этапах.

Автор благодарит РФФИ (проекты №№ 97-03-32328, 00-03-32159, 03-03-32849, 06-03-32899, 09-03-00241, 09-03-93116-НЦНИЛ, 13-03-00806, 13-03-93107-НЦНИЛ), Министерство науки и образования РФ (государственные контракты № 02.513.11.3208, № 02.740.11.5221, соглашения №8355 и №8021), INTAS (проекты 03-51-4696, 96-1142, 2001-267), CRDF (проекты RC2-2344-MO-02 и RUC2-2656-MO-05), PICS №3904, Национальный центр научных исследований Франции (международная лаборатория PHENICS, международная ассоциация SUPRACHEM), Российскую Академию наук (программы Президиума РАН № 8, 20, программы ОХНМ - 6, 10) за финансовую поддержку исследований.

Глава 1. Литературный обзор.

Со времени открытия краун-эфиров Педерсеном в 1967 году [1] были опубликованы результаты тысяч работ, посвященных синтезу и изучению этих соединений. Были получены краун-эфиры с циклами различного размера, краун-эфиры, содержащие в составе краун-эфирного цикла не только атомы кислорода, но и другие гетероатомы [2-5].

Логичным развитием исследований стало ковалентное объединение в одной молекуле краун-эфиров и иных функциональных групп. Например, ковалентное объединение краун-эфиров и красителей привело к созданию нового класса соединений – краунсодержащих красителей. Краун-эфиры играют в них роль ионных рецепторов, а красители обеспечивают возможность взаимодействия молекулы с видимым светом. На основе данных соединений созданы краунсодержащие оптические молекулярные сенсоры, позволяющие отслеживать изменение состава системы по изменению спектров поглощения или флуоресценции при комплексообразовании в режиме реального времени [6-15]. Потенциальные области применения таких соединений включают медицинский и биохимический анализ, клеточную биологию, контроль за загрязнениями тяжелыми металлами. Предметом интенсивных фундаментальных исследований в ряду краунсодержащих красителей являются гетероароматические производные стильбена, дающие возможность детально проанализировать фотофизические процессы переноса заряда, фотоиндуцированное образование «скрученных» состояний, характерные для этих соединений [16-20]. На основе таких красителей получены системы, обладающие нелинейными оптическими свойствами [21], имеющие высокое сечение двухфотонного поглощения [22].

Соединения с интересными особенностями были получены при объединении в молекуле краун-эфиров и фотохромных фрагментов. Такие соединения под действием света могут быть обратимо переведены из одной формы в другую, что позволяет фотохимически управлять их способностью к комплексообразованию [23, 24] и на этой основе добиться фотохимического управления ионной проводимостью, создать ионные фотопереключаемые устройства [6, 25, 26].

Среди многочисленных структур краунсодержащих рецепторов имеются и такие, которые содержат по два краун-эфира в одной молекуле [27-30]. Сохраняя ряд общих свойств с монокраунсодержащими аналогами, они в то же время демонстрируют некоторые особенности комплексообразования благодаря присутствию двух рецепторов в одной молекуле. Структуры комплексов, образуемых бискраунсодержащими соединениями, более разнообразны и могут варьироваться от внутримолекулярных

сэндвичей до катиониндуцированных супрамолекулярных архитектур, чего не наблюдается в случае монокраунсодержащих аналогов. Бискраунсодержащие соединения позволяют создавать более селективные фотохимические системы и сенсоры, чем их монокраунсодержащие аналоги, могут быть использованы для ион-индуцированного создания наноматериалов, для получения супрамолекулярных полимеров [31-38].

В настоящем обзоре представлены основные типы бискраунсодержащих соединений, показаны пути построения комплексов и супрамолекулярных архитектур на их основе, рассмотрены фотофизические и фотохимические свойства бискраунэфиров и их комплексов.

1.1. Селективность комплексообразования и типы комплексов бискраунэфиров.

Основной особенностью соединений, содержащих краун-эфирные фрагменты в качестве основных функциональных групп молекулы, является их способность к комплексообразованию с катионами металлов и органическими катионами. Многочисленные исследования убедительно показали, что селективность комплексообразования краун-эфиров с катионами определяется такими факторами, как природа гетероатомов краун-эфиров, заряд катиона, соотношение диаметра катиона и размера полости краун-эфира. При этом соотношение диаметра катиона и размера полости краун-эфира играет главную роль в разнообразии образующихся комплексов, особенно в случае комплексов бискраунэфиров. Простейшие по своей структуре комплексы могут образовываться, если размеры катиона и полости краун-эфира соответствуют друг другу. В этом случае для бискраунэфиров возможно образование комплексов включения состава 1:1 или, при избытке катионов, 1:2 (лиганд:металл). Если размер катиона превышает размер полости краун-эфира, наиболее вероятно образование внутримолекулярных и межмолекулярных комплексов сэндвичевого типа или даже олигомерных комплексов (Схема 1.1) [29].

Наиболее благоприятные условия для образования комплексов сэндвичевого типа реализуются в том случае, когда два краун-эфирных фрагмента в молекуле бискраун-эфира геометрически предорганизованы к сэндвичевому комплексообразованию со стехиометрией 1:1.

Большое разнообразие свойств бискраун-эфиров достигается при объединении в одной молекуле краун-эфиров различного размера и разной природы. Использование в качестве платформы для краун-эфиров таких молекулярных фрагментов, которые сами по

себе обладают полезными оптическими, электрохимическими, комплексообразующими характеристиками еще больше повышает функциональность бискраун-эфиров.

Схема 1.1.

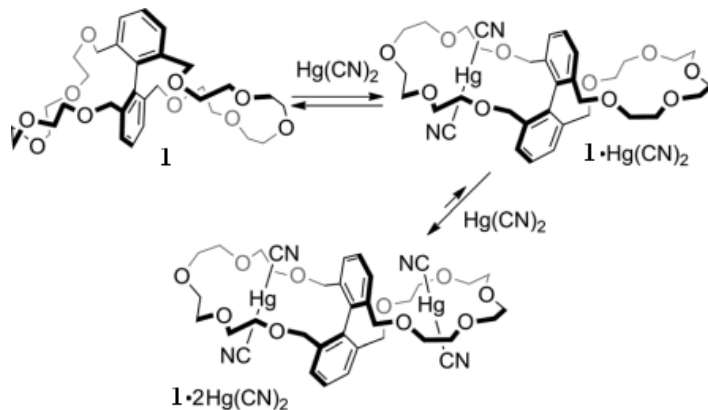


1.2. Кооперативный эффект при комплексообразовании бискраун-эфиров.

Важной особенностью политопных рецепторов, к которым относятся и бискраун-эфиры, является то, что взаимодействие нескольких субстратов с различными центрами связывания рецептора сопровождается положительным или отрицательным кооперативным эффектом. При положительном кооперативном эффекте взаимодействие первого субстрата с рецептором повышает эффективность взаимодействия рецептора со вторым субстратом, тогда как при отрицательном эффекте – понижает. Причиной кооперативного эффекта в большинстве случаев являются конформационные изменения молекул-рецепторов, вызываемые присоединением к рецептору первого субстрата. В этом случае данный эффект называется аллостерическим эффектом [39]. В биологических системах аллостерический эффект очень часто отвечает за управление функциями белков и ферментов. По этой причине и в супрамолекулярной химии прилагаются большие усилия для того, чтобы в искусственных молекулярных системах использовать аллостерический эффект для управления такими функциями, как молекулярное распознавание, реакционная способность, каталитическая активность. Заметное место среди таких систем занимают и краунсодержащие рецепторы, в том числе содержащие два и более краун-эфирных фрагмента. Одним из первых авторов, применивших концепцию аллостерического эффекта к краунсодержащим рецепторам, в том числе и к

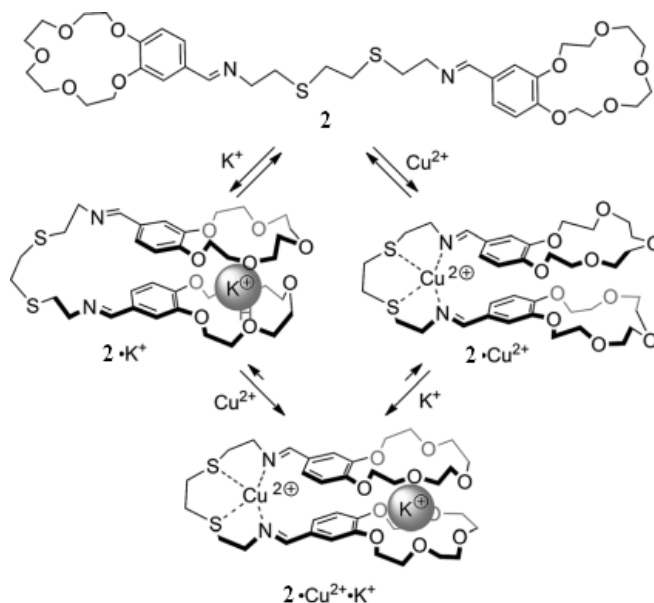
бискаунсодержащим, был J. Rebek, Jr. [40, 41]. Для соединения **1** (Схема 1.2) было показано наличие положительного кооперативного эффекта при связывании $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и отрицательного кооперативного эффекта при связывании катионов щелочных металлов, по-видимому, из-за кулоновского отталкивания [41].

Схема 1.2.



В работе Веер с соавторами [42] было показано, что в смеси ацетон:метанол=3:1 ионы меди ($2+$) с рецептором **3** образуют комплекс, в котором краун-эфирные фрагменты оказываются предорганизованными к образованию комплекса сэндвичевого типа, обеспечивая положительный кооперативный эффект для комплексообразования с катионами калия (Схема 1.3).

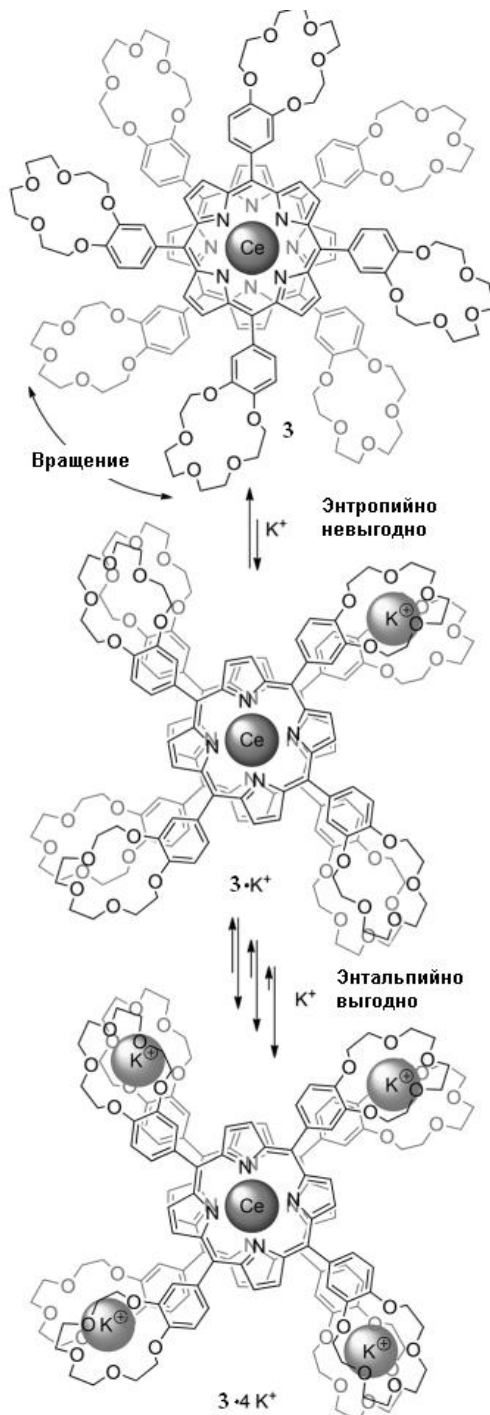
Схема 1.3.



Интересный пример порфириновых двухпалубных комплексов церия (IV), декорированных краун-эфирными фрагментами, также проявляющих положительный кооперативный эффект при комплексообразовании, был приведен Shinkai с соавторами [43]. В растворе исходного двухпалубного комплекса **3** в $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 молекулы

порфирина способны достаточно быстро вращаться друг относительно друга, тем самым препятствуя образованию комплекса сэндвичевого типа с первым катионом калия (Схема 1.4). Однако после связывания первого катиона калия вращение порфиринов прекращается, что облегчает комплексообразование со следующими тремя катионами.

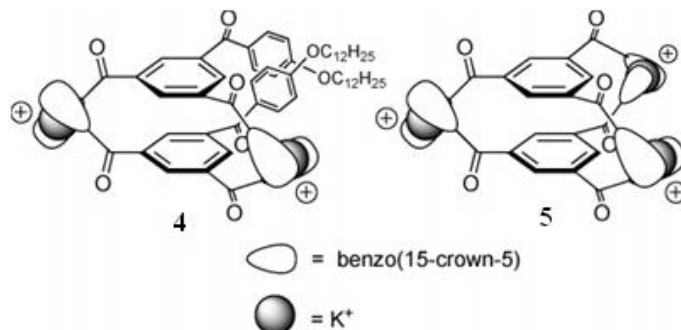
Схема 1.4.



По-видимому, в лигандах **4** и **5** комплексообразование с первым катионом калия также предорганизует свободные краун-эфирные фрагменты к дальнейшему комплексообразованию [44] (Схема 1.5).

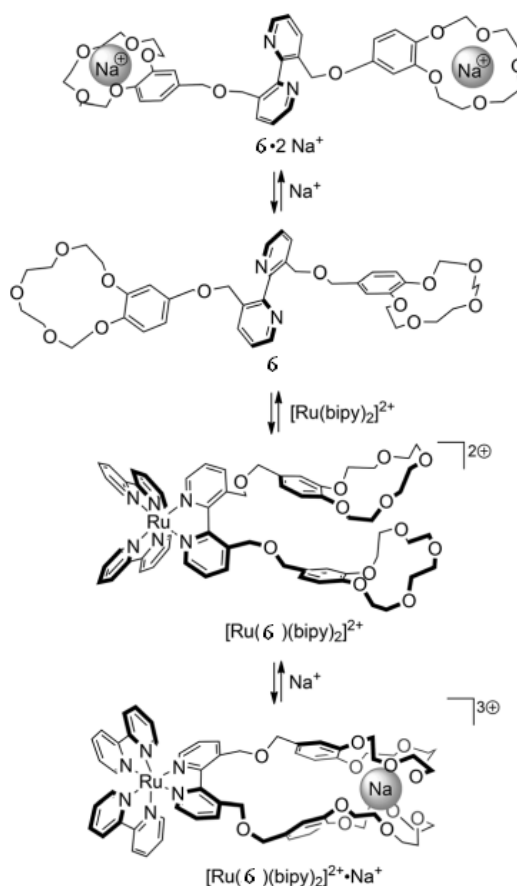
Достаточно распространенными рецепторами, проявляющими положительный кооперативный эффект, являются политопные лиганды, в которых кроме, например, краун-эфирных фрагментов содержится фрагмент 2,2'-бипиридина [45, 46].

Схема 1.5.



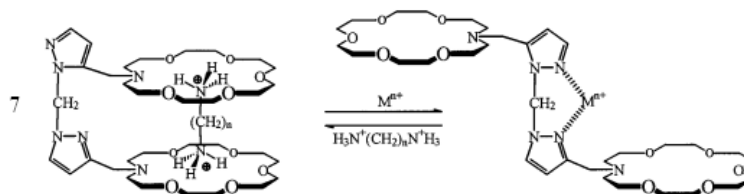
В этих рецепторах фрагмент 2,2'-бипиридина претерпевает существенные конформационные изменения при координации с подходящими катионами переходных металлов. В результате этого краун-эфирные фрагменты также изменяют свое пространственное расположение, оказываясь лучше предорганизованными для комплексообразования с катионами щелочных металлов (Схема 1.6).

Схема 1.6.



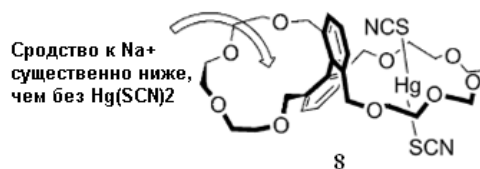
Подобный подход к изменению геометрического расположения фрагментов краун-эфиров в комплексе был представлен в работах Rodrigues-Ubis [47] и Brunet [48], которые обнаружили сильный отрицательный кооперативный эффект для катионов диаммония в присутствии ZnI_2 в $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 5:1 (Схема 1.7).

Схема 1.7.



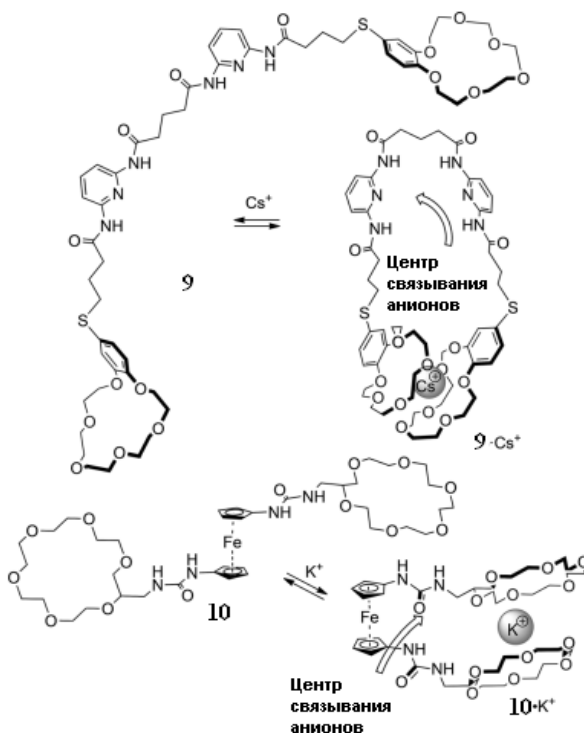
Costero с соавторами [49] наблюдали отрицательный кооперативный эффект для катионов натрия в присутствии $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ при комплексообразовании с соединением **8**, содержащим краун-эфирные фрагменты разного размера (Схема 1.8).

Схема 1.8.



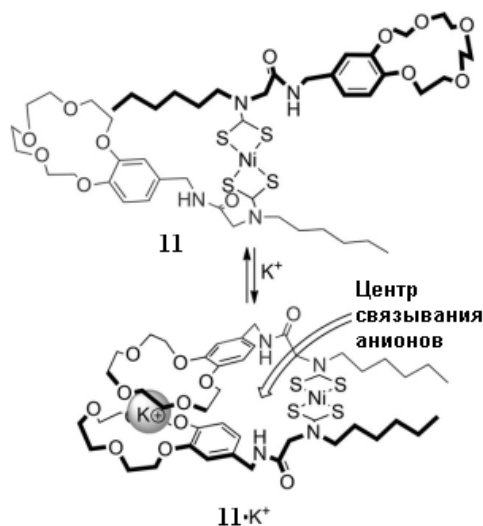
Сэндвичевое комплексообразование с катионами щелочных металлов большого диаметра было использовано Nabeshima [50] и Oton [51] для достижения положительного кооперативного эффекта при связывании анионов (Схема 1.9).

Схема 1.9.



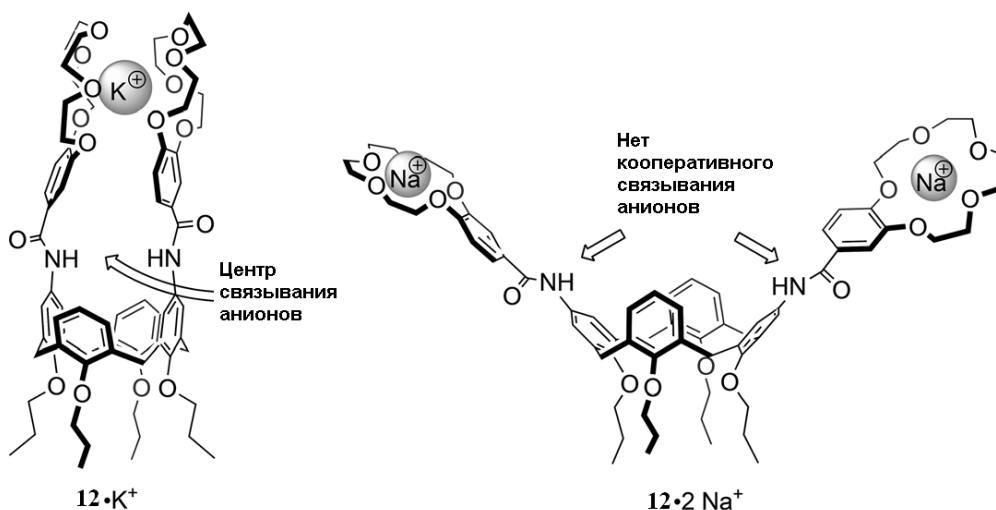
Используя тот же принцип геометрической перестройки рецептора в результате сэндвичевого комплексообразования с катионами щелочных металлов, Веер с соавторами обнаружили положительный кооперативный эффект при связывании анионов для бис(дитиакрбаматных) комплексов никеля (2+) **11** [52] (Схема 1.10).

Схема 1.10.



Интересная особенность комплексообразования краунсодержащих каликсаренов была обнаружена в работах Веер [53, 54], показавшего наличие положительного кооперативного эффекта связывания анионов для комплекса рецептора **12** с катионами калия и отрицательного - для комплекса рецептора **12** с катионами натрия (Схема 1.11). Причиной такого поведения является то, что катионы натрия, в отличие от катионов калия, не способны образовывать комплексы сэндвичевого типа, в которых центры связывания анионов оказываются расположенными оптимальным образом.

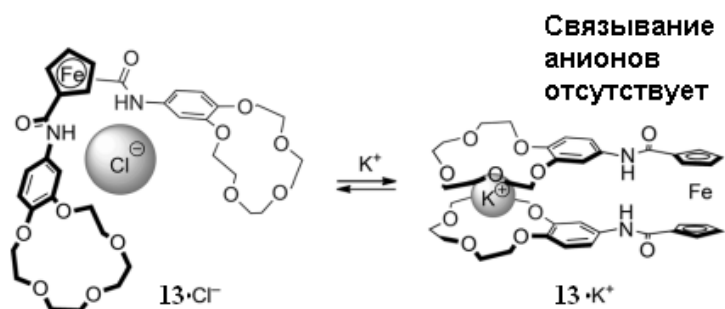
Схема 1.11.



Еще одним примером комплекса, проявляющего отрицательный кооперативный эффект при связывании анионов, является калиевый комплекс бис(краунсодержащего)

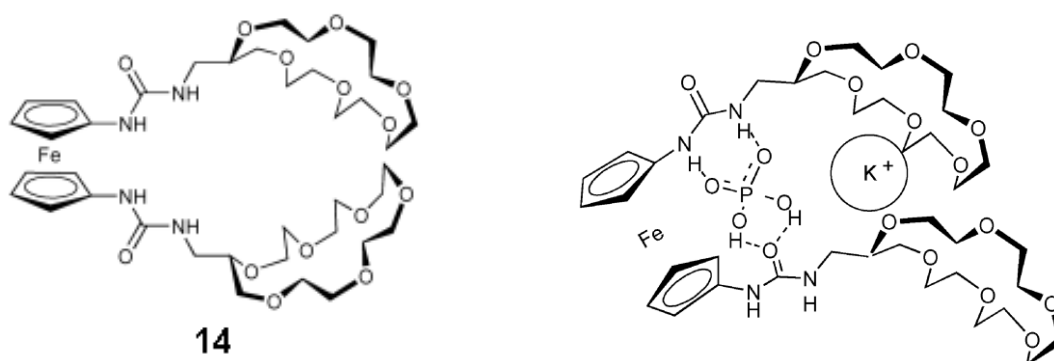
ферроцена **13**, полученный в работе [55] (Схема 1.12). В данном случае в сэндвичевом калиевом комплексе амидные группы оказываются слишком сближенными между собой, что препятствует их взаимодействию с анионами хлора.

Схема 1.12.



В работе [56] было обнаружено, что лиганд **14** в CDCl_3 образует комплекс с анионами H_2PO_4^- , устойчивость которого уменьшается в присутствии катионов калия (Схема 1.13). Одним из возможных объяснений данного явления с точки зрения авторов может являться то, что в сэндвичевом калиевом комплексе фрагменты мочевины сближаются между собой настолько, что это затрудняет их взаимодействие с анионами H_2PO_4^- , хотя и не блокирует это взаимодействие полностью.

Схема 1.13.



В работе Shinkai с соавторами [57 - 59] изучен бис(краунсодержащий) рецептор **15**, способный связываться с моносахаридами через образование эфира борной кислоты. Показано, что этот рецептор демонстрирует отрицательный кооперативный эффект для моносахаридов в присутствии катионов калия, но положительный – в присутствии катионов лития (Схема 1.14).

Еще один пример рецепторов **16-18**, демонстрирующих кооперативное связывание анионов при комплексообразовании с катионами различного диаметра, показан на схеме 1.15 [60, 61].

Схема 1.14.

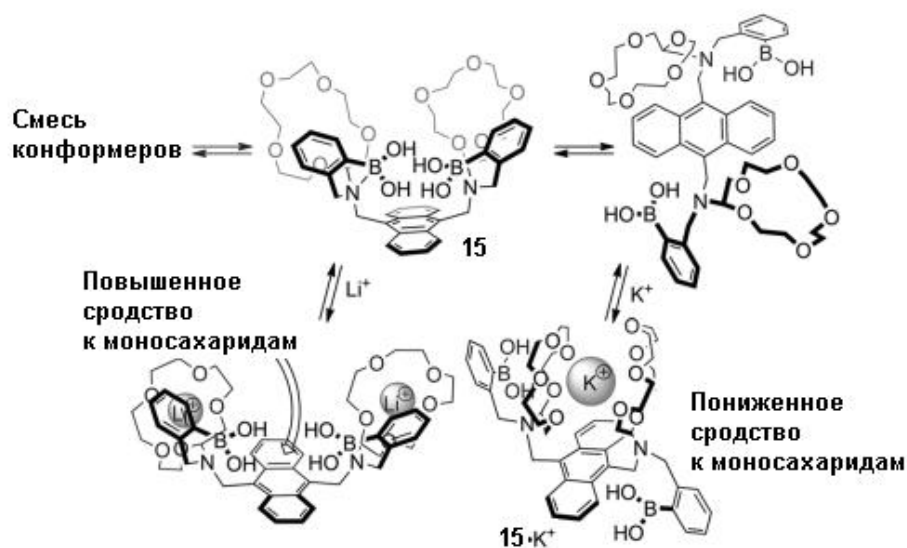
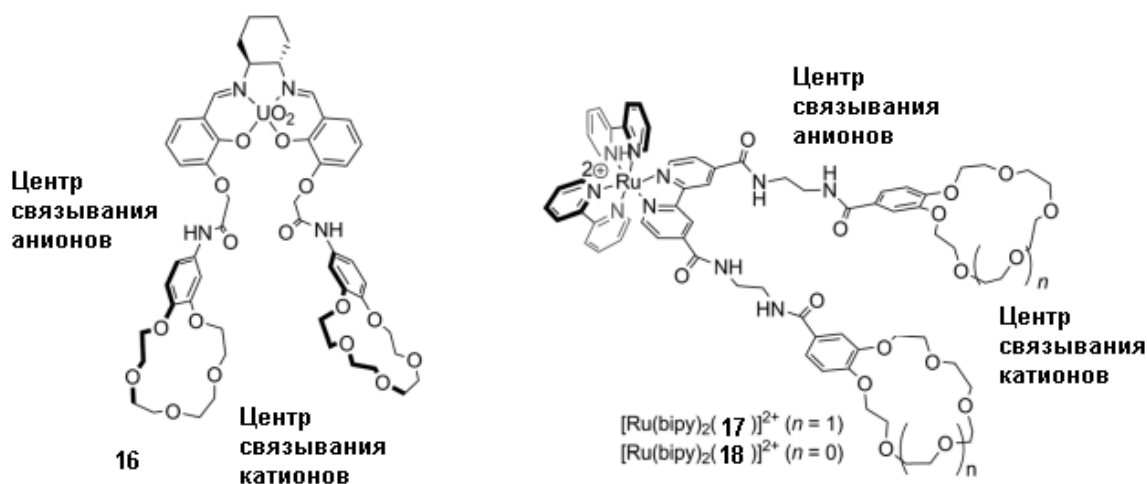


Схема 1.15.



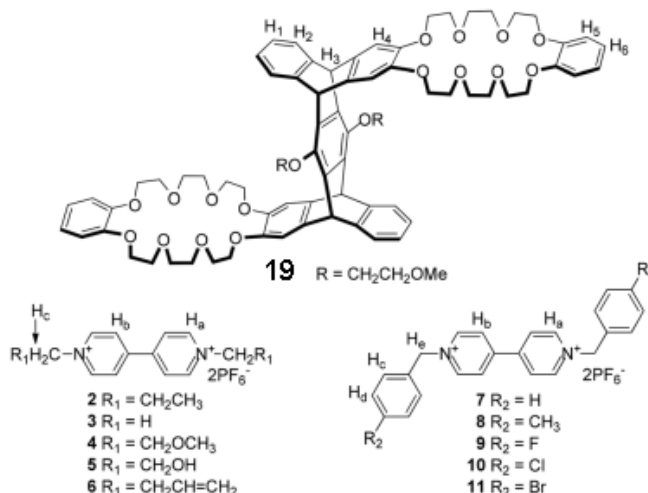
1.3. Примеры бискраун-эфиров, размещенных на различных функциональных молекулярных платформах.

Большого разнообразия свойств бискраун-эфиров можно добиться, объединяя в одной молекуле краун-эфиры различного размера и разной природы и используя в качестве платформы для размещения краун-эфиров молекулярные фрагменты с различными оптическими, электрохимическими, комплексообразующими характеристиками. Данный подход широко используется, среди молекулярных платформ для краун-эфиров можно выделить разнообразные флуоресцентные красители, такие платформы как каликсарены, фталоцианины, циклодекстрины, обеспечивающие

дополнительные места для координации, электрохимически активные металлоцены, жесткие структуры, такие как триптицен, пентиптицен и т.д.

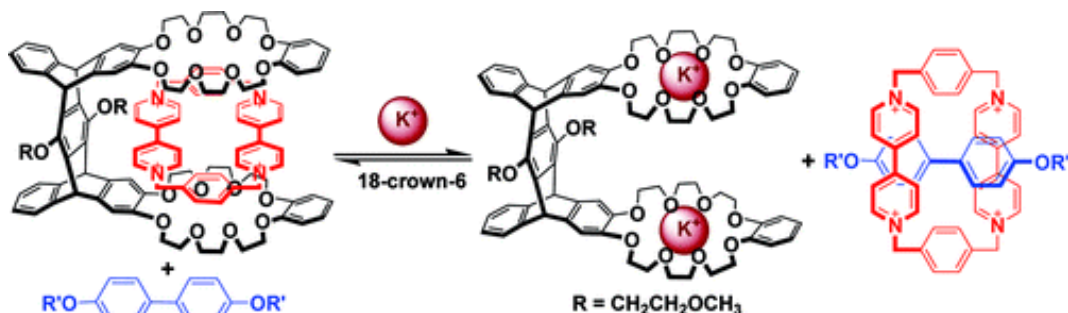
В работе [62] показано, что бискраунэфир **19** (Схема 1.16) образует комплексы с производными виологена, которые легко разрушаются в присутствии катионов калия. В данном случае аллотропический эффект отсутствует из-за жесткого скелета рецептора **19**, а комплекс разрушается благодаря конкурентному комплексообразованию с участием одних и тех же центров связывания.

Схема 1.16.



Похожие структуры с краун-эфирными фрагментами, расположенными по одну сторону пентиптиценового фрагмента, были синтезированы и исследованы в [63, 64] (Схема 1.17).

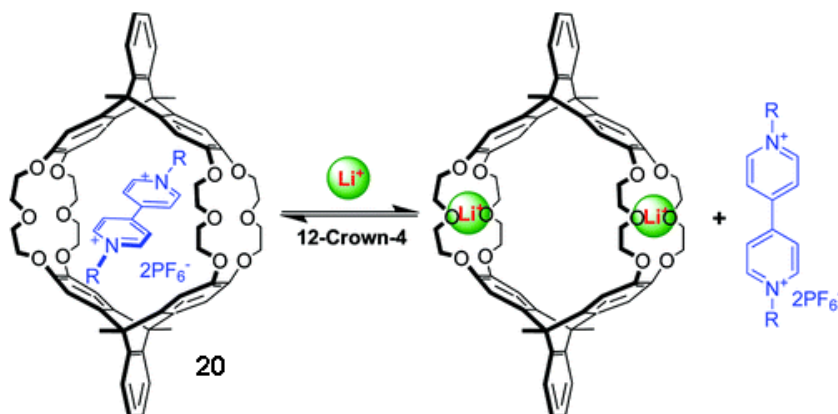
Схема 1.17.



Было установлено, что пентиптицен, содержащий два фрагмента 24-краун-8-эфира в *цис*-положении, образует комплекс с циклобис(параquat-р-фениленом) ($CBPQT^{4+}$) состава 1:1. Образованием и распадом данного комплекса можно управлять химически путем добавления и удаления катионов калия. Кроме того, в тройной системе, представленной на схеме 1.17, $CBPQT^{4+}$ может выступать либо в качестве молекулы-гостя, либо в качестве молекулы хозяина, в зависимости от того, присутствуют или нет в системе катионы калия.

На основе аналогичных жестких триптиценовых фрагментов построен и бискраунэфир **20**, отличающийся наличием двух дибензо-18-краун-6 эфирных групп, объединяющих все фрагменты в циклическую структуру [65] (Схема 1.18). Полученный рецептор образует комплекс с производными виологена состава 1:1, в котором молекула-гость оказывается "продетой" через центральную полость молекулы-хозяина. Также было показано, что образованием и разрушением данного комплекса можно управлять путем добавления или удаления катионов лития.

Схема 1.18.



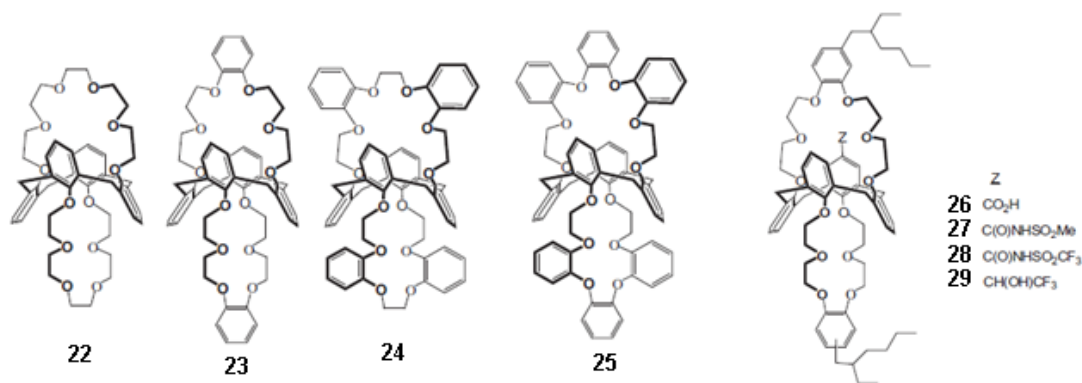
Подобные соединения, (**21**), содержащие дибензо-24-краун-8-эфирные фрагменты вместо фрагментов дибензо-18-краун-6, образуют комплексы с производными виологена, в которых молекула виологена расположена одновременно в обеих краун-эфирных полостях [66, 67] (Схема 1.19).

Схема 1.19.



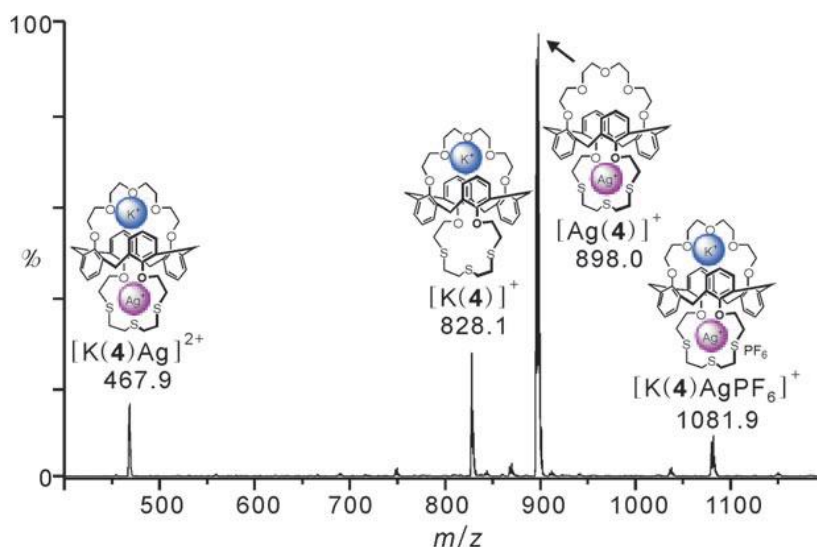
Каликс[4]арены **22-29** (Схема 1.20), содержащие два одинаковых или разных краунэфирных фрагмента, относятся к семейству макротрициклов, которые способны связывать две молекулы-гости благодаря наличию двух краун-эфирных полостей [68-71].

Схема 1.20.



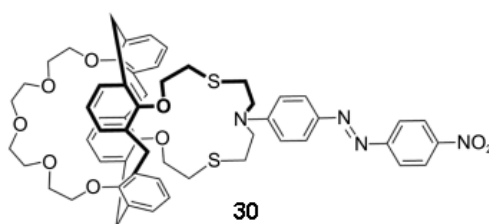
Несимметричные каликс[4]-бискрауны содержат два краун-эфирных фрагмента различной природы, находящиеся по разные стороны каликсаренового скелета, что позволяет получать на основе этих рецепторов смешанные комплексы [72-75]. Так комплексы, содержащие катионы калия и серебра по отдельности или одновременно, были обнаружены масс-спектрометрически [74] (Схема 1.21).

Схема 1.21.



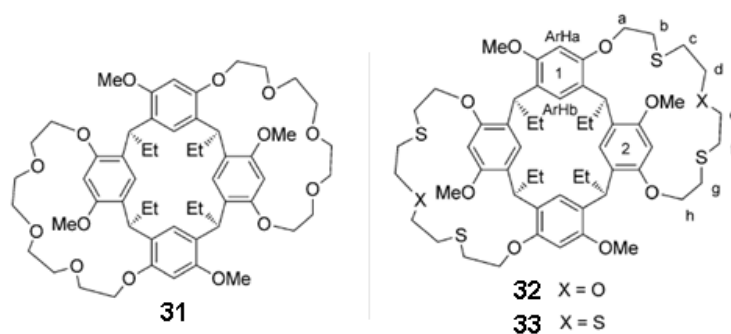
В работе [75] показано, что каликс[4]-бис-краун **30** (Схема 1.22) является хромоионофорным рецептором, способным образовывать смешанные комплексы с катионами ртути и калия. Спектры поглощения этих комплексов лежат в видимой области, что позволяет визуально определять присутствие в растворе соответствующих катионов.

Схема 1.22.



Еще одной молекулярной платформой, используемой для присоединения краун-эфирных фрагментов, являются резорцинарены. Резорцинарены не только образуют полость из ароматических фрагментов, пригодную для образования комплексов включения с небольшими молекулами, но, что самое главное, могут быть легко модифицированы введением различных функциональных групп, в том числе и краун-эфирных, тем самым модулируя молекулярные центры связывания. Было показано, что лиганд **31** (Схема 1.23) образует комплексы с катионами щелочных металлов и катионами аммония [76, 77], а также с катионами серебра [78]. Для того, чтобы увеличить сродство данного лиганда к катионам серебра, состав краун-эфирных фрагментов был модифицирован путем замены двух или трех атомов кислорода на атомы серы (лиганды **32**, **33**, (Схема 1.23). Полученные рецепторы отличаются повышенным сродством к катионам серебра [79].

Схема 1.23.



Сложные структуры на основе бискраунэфира **34** и солей имидазолия, включая структуры [3]псевдоротахсанового типа, были получены в работе [80]. Проведенное детальное ЯМР исследование комплексообразования бискраунэфира **34** и солей имидазолия G1 и G2 в CD_2Cl_2 позволило установить, что основной вклад в устойчивость комплексов вносят водородные связи между протонами имидазолиевого фрагмента и неподеленными электронными парами гетероатомов краун-эфиров и π - π -стекинг взаимодействие электронодефицитного имидазолиевого кольца с арильными фрагментами лиганда Н (Схемы 1.24, 1.25).

Схема 1.24.

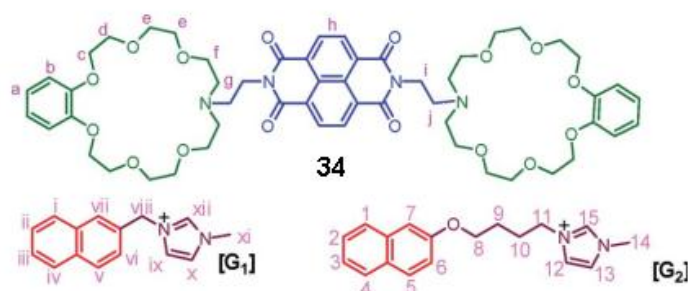
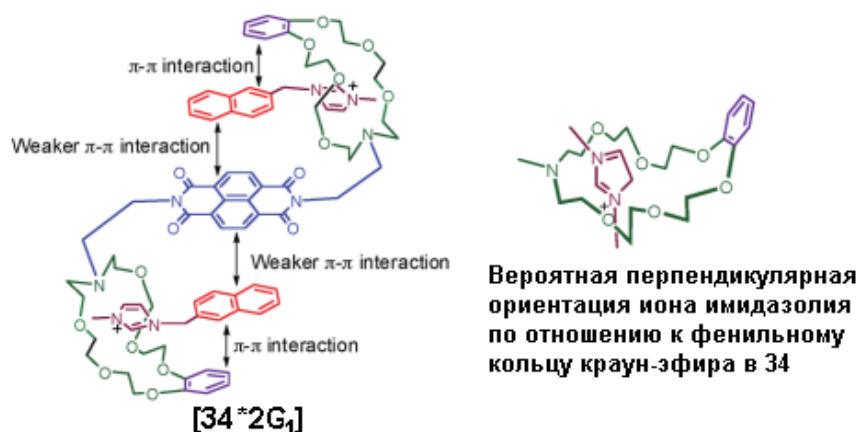
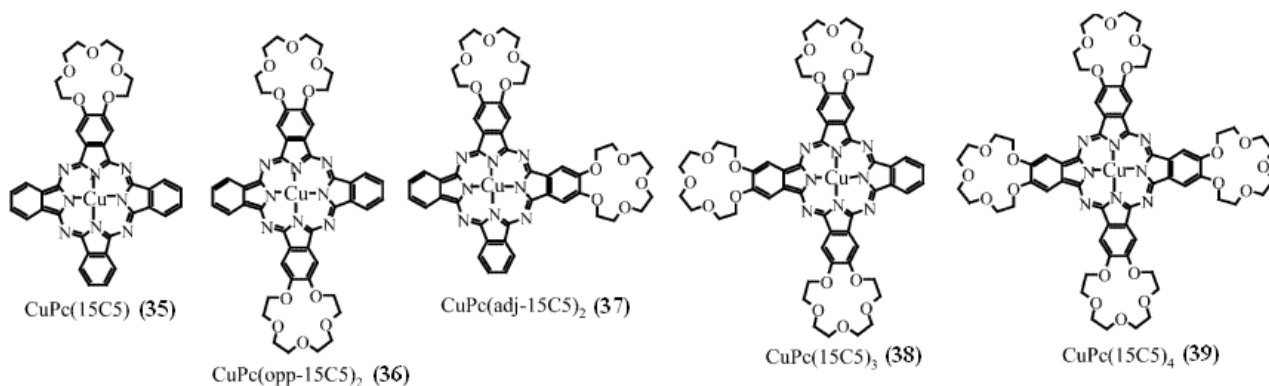


Схема 1.25.



Фталоцианины, являющиеся важным классом красителей, также используются в качестве платформы для присоединения краун-эфиров как функциональных групп. Конструирование мультифункциональных супрамолекулярных структур, содержащих краун-эфиры и фталоцианины, привлекает внимание исследователей начиная с 1980-х годов [81, 82]. Были синтезированы и исследованы краунсодержащие фталоцианины и фталоцианины переходных металлов [83-85], в том числе и с разным числом краун-эфирных фрагментов в молекуле [86,87]. В работе [86] показано, что краунсодержащие фталоцианинатыные комплексы меди **35-39** (Схема 1.26) образуют димерные комплексы с катионами калия в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}=9:1$, однако только в комплексах $[\text{CuPc}(\text{15C5})_3](\text{K}^+)_3[\text{CuPc}(\text{15C5})_3]$ и $[\text{CuPc}(\text{15C5})_4](\text{K}^+)_4[\text{CuPc}(\text{15C5})_4]$ лиганды расположены друг над другом, что приводит к появлению новой полосы в спектрах поглощения. Лиганды с меньшим количеством краун-эфирных фрагментов в молекуле образуют димерные комплексы линейного типа.

Схема 1.26.



1.3. Молекулярные оптические сенсоры на основе бискраун-эфиров.

В последние два - три десятилетия для проведения катионного и анионного анализа в биохимии, медицине, аналитической химии стали широко применяться химические сенсоры – молекулы, дающие отклик того или иного типа на присутствие в растворе определяемого аналита. Химические сенсоры, электронные спектры поглощения или спектры флуоресценции которых изменяются, если в растворе присутствует определяемое соединение, называются оптическими химическими сенсорами. Популярность оптических химических сенсоров обусловлена простотой проведения эксперимента в сочетании с высокой чувствительностью по отношению к детектируемым соединениям. Оптические химические сенсоры, как правило, содержат рецептор, селективно взаимодействующий с субстратом, и сигнальный фрагмент, способный изменять свои спектральные характеристики в результате комплексообразования. Одними из популярных рецепторов на катионы являются краун-эфиры, селективность которых к катионам определяется размером краун-эфирного кольца и набором гетероатомов в нем. Многообразие сигнальных фрагментов также достаточно велико, что позволяет получать оптические сенсоры с требуемыми спектральными характеристиками. Бискраун-эфиры в качестве рецепторов также используются в дизайне оптических сенсоров, причем, в этом случае идея кооперативного связывания широко используется для повышения селективности и чувствительности оптических сенсоров. Для большинства известных оптических сенсоров механизм их оптического отклика включает либо фотоиндуцированный перенос электрона (PET-сенсоры), либо внутримолекулярный перенос заряда (ICT-сенсоры), хотя возможны и другие механизмы, связанные, например, с образованием эксимеров и эксиплексов [88-91].

В PET-сенсорах флуорофор и рецептор соединены между собой посредством спейсера, в роли которого наиболее часто выступает насыщенная цепочка атомов углерода, что обеспечивает разобщение между указанными компонентами в основном состоянии. У PET-сенсора рецептор является донором электронов (D), а флуорофор – акцептором (A). При фотовозбуждении флуорофора электрон с его ВЗМО переходит на НСМО. Если ВЗМО рецептора находится выше по энергии, чем ВЗМО флуорофора, то оказывается возможным перенос электрона (PET) с ВЗМО рецептора на однократно занятую ВЗМО возбужденного флуорофора, что вызывает тушение его флуоресценции. Если в результате присоединения катиона к рецептору уровень энергии его ВЗМО становится ниже уровня ВЗМО флуорофора, то PET-эффект блокируется и сенсор начинает флуоресцировать (рис. 1.1).

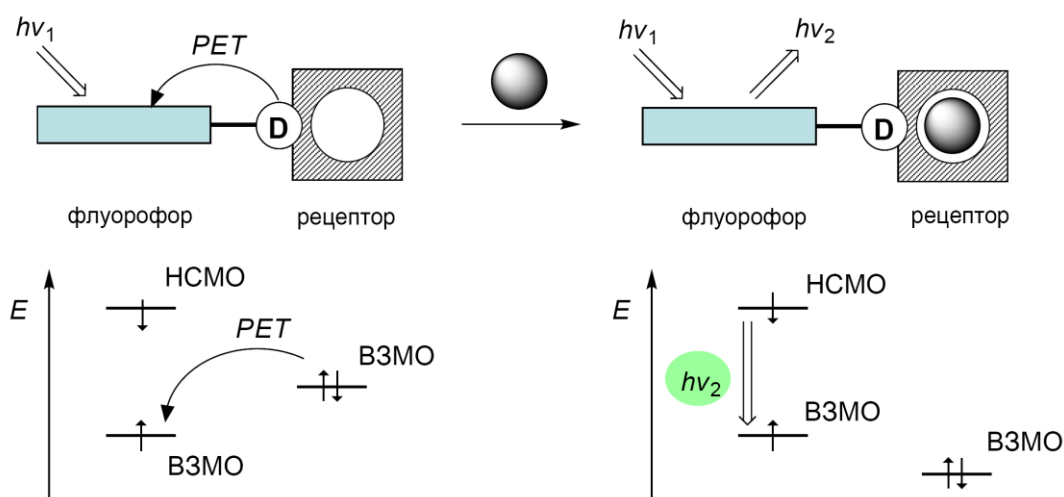


Рисунок 1.1. Принципиальная схема PET-сенсора для распознавания катионов. Катион изображен в виде шарика.

В ICT-сенсорах рецептор и хромофорный (или флуорофорный) фрагменты находятся в сопряжении друг с другом, причем, хромофорный фрагмент содержит электронодонорную (ЭД) и электроноакцепторную (ЭА) группы в сопряженном положении. В зависимости от способа присоединения рецептора при связывании с катионом будет наблюдаться гипсохромное или bathochromное смещение максимума поглощения (или флуоресценции) (рис. 1.2).

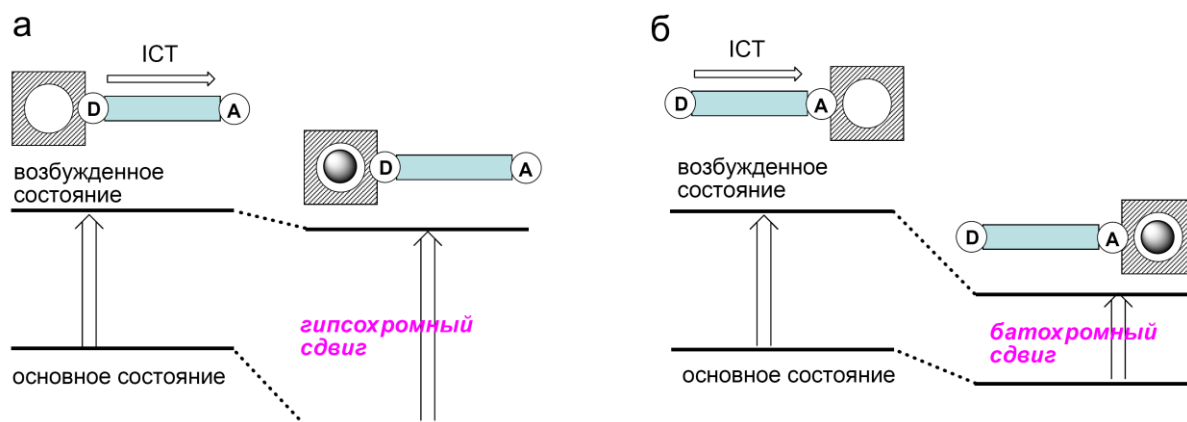
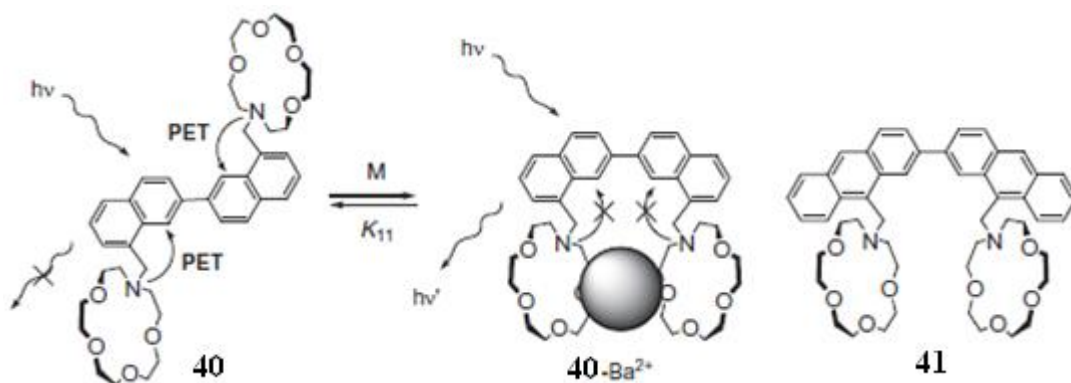


Рисунок 1.2. Принципиальная схема ICT-сенсора для распознавания катионов.

Для создания флуоресцентных сенсоров часто в качестве сигнальных единиц используются такие ароматические углеводороды как пирен, антрацен, нафталин. Например, сенсоры, содержащие фрагменты аза-15-краун-эфиров и фрагменты 2,2'-бинафталина или 2,2'-биантрацена, были использованы для детектирования катионов бария по изменениям в спектрах поглощения или флуоресценции [92, 93]. Спектральные изменения при комплексообразовании с катионами бария определяются конформационными изменениями данных рецепторов при образовании комплексов

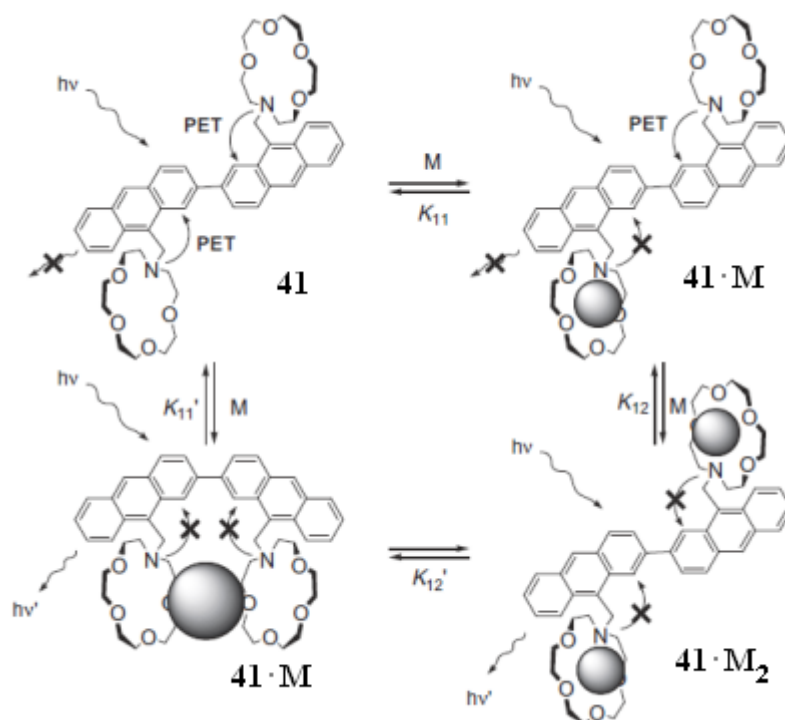
сэндвичевого типа и блокированием процесса фотоиндуцированного переноса электрона в комплексах (Схема 1.27, 1.28).

Схема 1.27.



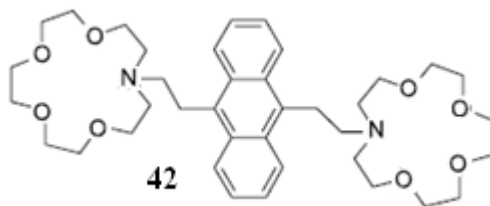
Простой пример сенсора на катионы Li⁺ на основе бисазакраун-эфира **13** приведен в [94] (Схема 1.29). Этот сенсор РЕТ-типа в свободном состоянии имеет невысокий квантовый выход флуоресценции (0.07). Присоединение одного катиона лития незначительно изменяет квантовый выход флуоресценции, однако квантовый выход комплекса, в котором оба краун-эфирных фрагмента заняты катионами лития, возрастает более чем в 10 раз (до 0.73).

Схема 1.28.



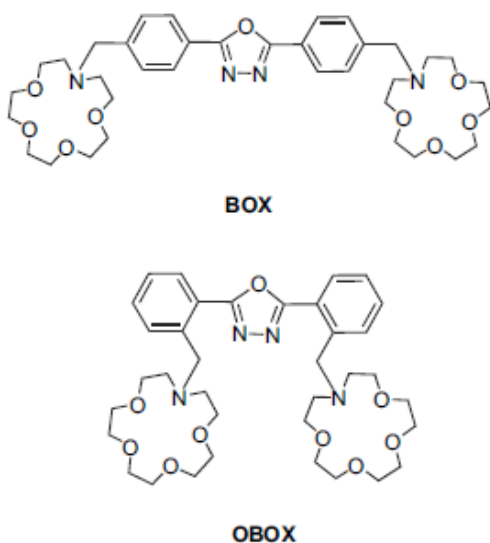
Было показано, что эффект усиления флуоресценции для бисазакраун-эфира **42** выше, чем для его монопроизводного, демонстрирующего более высокий квантовый выход флуоресценции в свободном состоянии и увеличение флуоресценции только в 3 раза при комплексообразовании.

Схема 1.29.



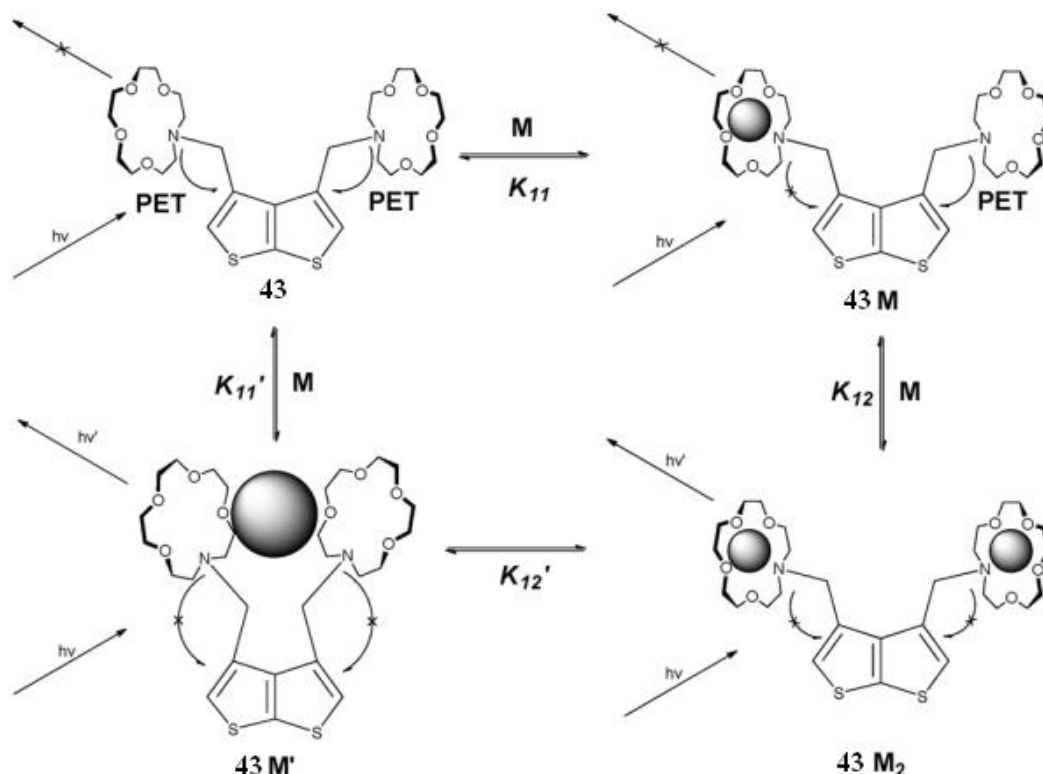
РЕТ-сенсоры для флуоресцентного определения таких биологически важных катионов как Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , а также токсичных Ba^{2+} и Cd^{2+} были разработаны и исследованы в [95, 96]. Было показано, что рецептор BOX обладает селективностью к катионам магния, причем, в комплексообразовании принимают участие только краун-эфирные фрагменты. Рецептор OBOX проявляет высокую селективность к катионам цинка в присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Cd^{2+} причем, в присутствии катионов цинка наблюдается 160-кратное усиление флуоресценции (Схема 1.30). Таким образом, данный рецептор может рассматриваться как селективный люминесцентный сенсор на катионы цинка, действующий по принципу "on-off".

Схема 1.30.



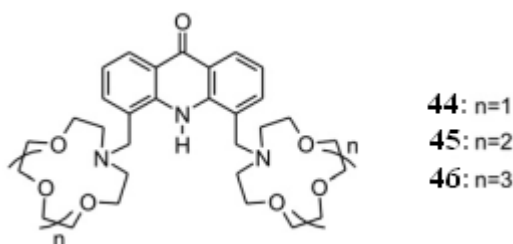
Флуоресцентный сенсор **43** (Схема 1.31) содержит два близкорасположенных азакраунэфирных фрагмента, что способствует образованию внутримолекулярных сэндвичевых структур с катионами большого диаметра. В ацетонитрильном растворе данный сенсор РЕТ-типа показал высокую чувствительность к катионам бария. Комплексообразование с катионами бария сопровождается многократным ростом интенсивности флуоресценции, тогда как катионы Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} оказывают незначительное влияние на флуоресценцию [97].

Схема 1.31.



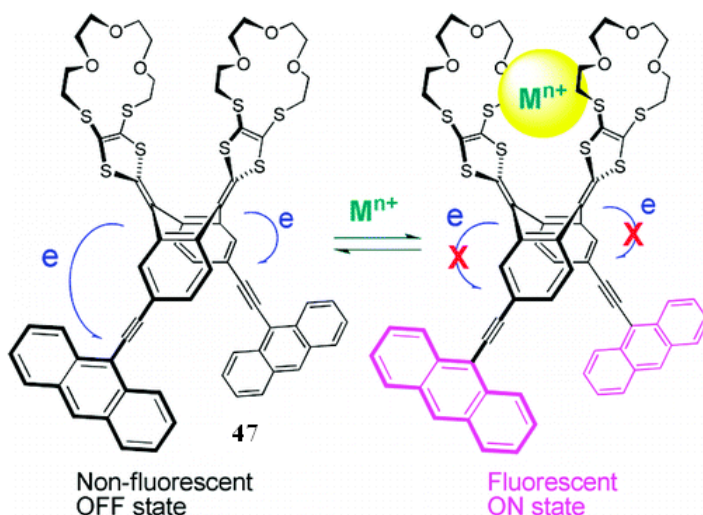
В работе [98] были синтезированы рецепторы **44-46** и подробно изучено комплексообразование флуоресцентного рецептора **46**, содержащего два фрагмента моноаза-18-краун-6-эфира (Схема 1.32), с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Наибольшее усиление флуоресценции у данного PET-сенсора наблюдалось при комплексообразовании с катионами Cu^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ в метаноле.

Схема 1.32.



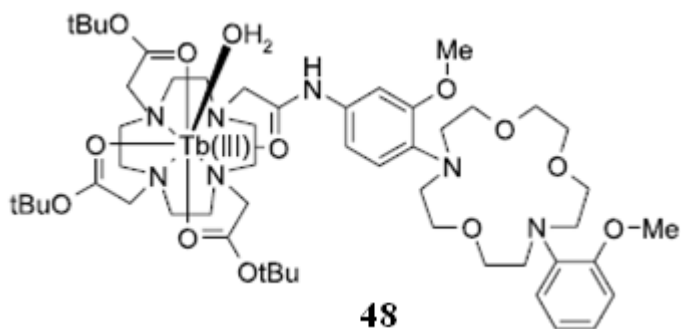
Флуоресцентный сенсор **47** содержит в качестве флуорофоров два антраценовых фрагмента, а в качестве ионофоров – два краун-эфирных фрагмента, содержащих в своем составе по два атома серы (Схема 1.33). По-видимому, наличие атомов серы в краун-эфирных фрагментах обуславливает высокое сродство данного рецептора к катионам серебра. Однако достаточно прочные комплексы были получены и с катионами бария. Рост интенсивности флуоресценции был отмечен в присутствии 200-кратного избытка катионов бария, магния, лития или серебра, хотя его величина невелика: $(F/F_0) = 3.22$ (Ba^{2+}) > 1.85 (Mg^{2+}) > 1.56 (Li^+) > 1.35 (Ag^+) [99].

Схема 1.33.



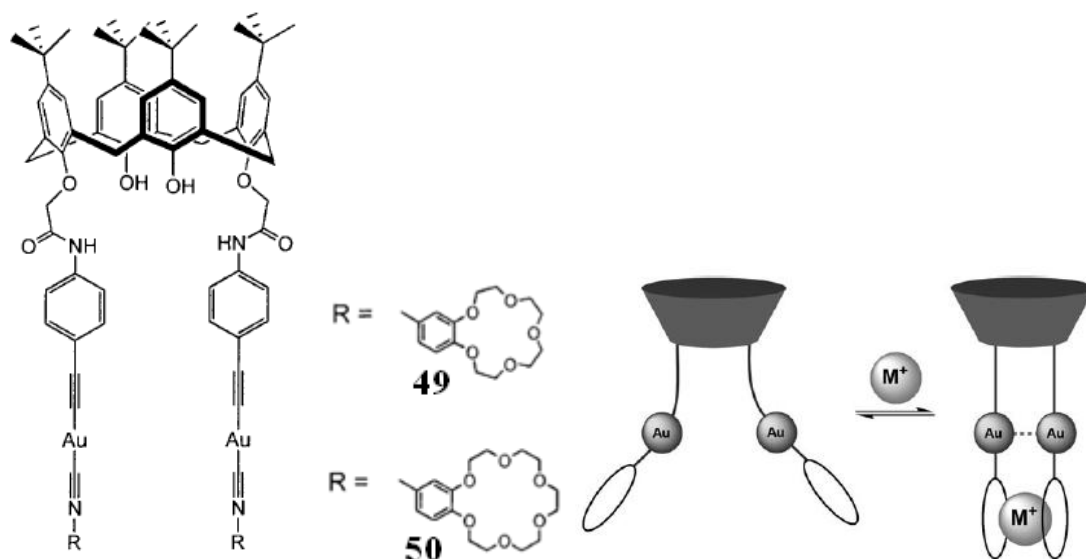
Gunnlaugsson и Leonard разработали оригинальный PET-сенсор **48** на катионы натрия в воде на основе тербиевого комплекса несимметричного бисазакраун-эфира, демонстрирующий увеличение интенсивности флуоресценции до 40 раз при комплексообразовании с катионами натрия (Схема 1.34) [100]. Аналогичный сенсор, содержащий фрагмент диаза18-краун-6-эфира, демонстрирует такой же рост интенсивности флуоресценции в присутствии катионов калия.

Схема 1.34.



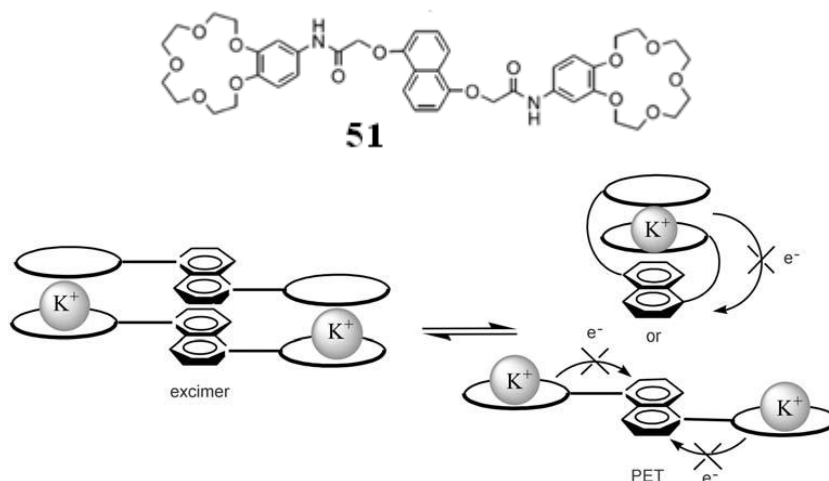
Необычный тип краунсодержащих каликсаренов **49, 50** предложен в качестве оптических сенсоров на катионы калия и цезия в работе [101]. Особенностью данных рецепторов является то, что они в своем составе содержат по два атома Au(I), расстояние между которыми в комплексах калия или цезия сэндвичевого типа становится достаточно малым для возникновения взаимодействия Au(I)⋯ Au(I) и появления связанной с ним длинноволновой флуоресценции (Схема 1.35).

Схема 1.35.



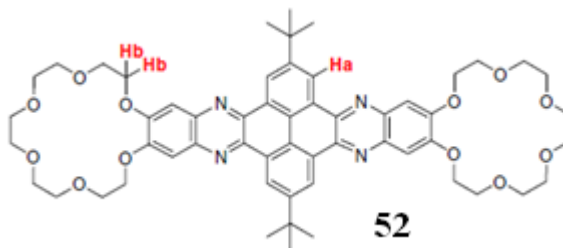
Бискаунэфир **51** демонстрирует разгорание флуоресценции в присутствии катионов натрия по РЕТ-механизму. Более сложное поведение было обнаружено в присутствии катионов калия, для которых возможно образование не только комплексов инклюзивного типа как в случае катионов натрия, но и внутримолекулярных или межмолекулярных сэндвичевых комплексов (Схема 1.36). В последнем случае это приводит к появлению эксимерной флуоресценции [102].

Схема 1.36.



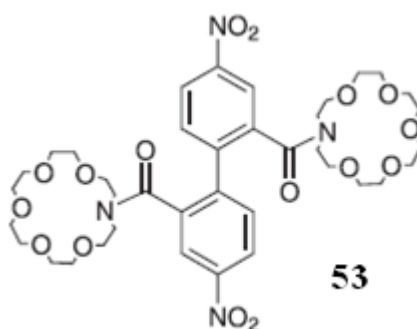
Появление эксимерной флуоресценции рецептора **52** (Схема 1.37) в присутствии катионов бария в смеси CH_2Cl_2/CH_3CN (1:1) было обнаружено в работе [103]. Здесь также образование эксимеров наблюдается в комплексе состава 2:2, в котором плоские фрагменты хромофоров двух рецепторов располагаются близко друг от друга. При значительном увеличении концентрации катионов бария димерные комплексы разрушаются и эксимерная флуоресценция исчезает.

Схема 1.37.



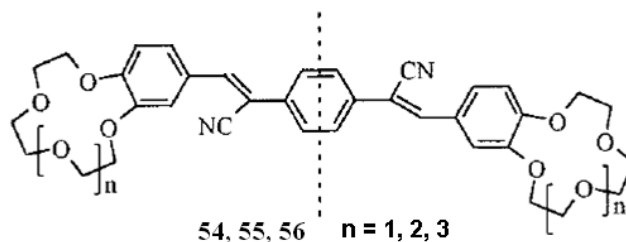
ICT-сенсоры отличаются тем, что при комплексообразовании они демонстрируют изменение положения полосы поглощения и флуоресценции. При этом квантовый выход флуоресценции также может изменяться, но, как правило, в гораздо меньших диапазонах, чем это наблюдается у РЕТ-сенсоров. Поэтому ICT-сенсоры менее востребованы, чем РЕТ-сенсоры, хотя у них есть то преимущество, что они могут выступать в качестве ратиометрических сенсоров, позволяющих проводить количественные измерения без знания точной концентрации сенсора в растворе. В качестве примера бискраунсодержащего лиганда в качестве ICT-сенсора можно привести рецептор **53** (Схема 1.38), демонстрирующий изменения как в спектрах поглощения, так и в спектрах флуоресценции в присутствии катионов цинка и кадмия [104].

Схема 1.38.



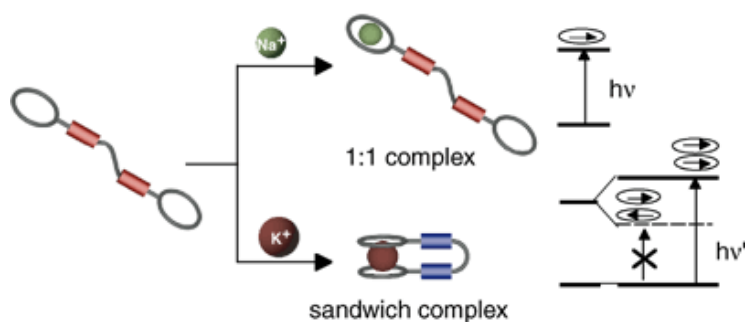
Флуоресцентные хемосенсоры **54-56**, содержащие краун-эфирные фрагменты с полостью различного размера были предложены для детектирования катионов Na^+ , K^+ , Cs^+ и Pb^{2+} в работе [105] (Схема 1.39). Наиболее значительный оптический отклик наблюдался в спектрах флуоресценции, причем, при комплексообразовании изменялось как положение полосы флуоресценции, так и квантовый выход флуоресценции, т.е. данные сенсоры относятся к сенсорам ICT-типа. Было показано, что наибольшие спектральные эффекты возникали, если рецепторы и катионы металлов образовывали межмолекулярные комплексы сэндвичевого типа, поэтому сенсор с краун-эфирными фрагментами наименьшего размера показал высокую чувствительность к катионам натрия, среднего размера – к катионам калия и свинца, а самого большого – к катионам цезия.

Схема 1.39.



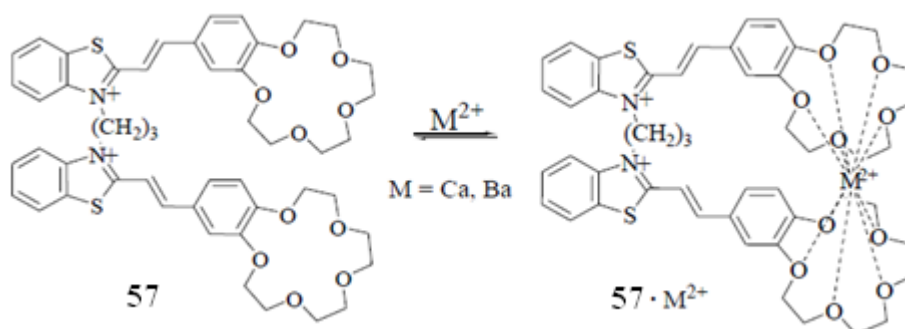
Образование внутримолекулярных сэндвичевых комплексов пинцетного типа также может сопровождаться спектральными изменениями, достаточными для определения, например, катионов калия, как показано в работе [38] на примере бисбензо-15-краун-5-эфира, содержащего азохромофор. Наблюдаемый гипсохромный сдвиг полосы поглощения в сэндвичевом калиевом комплексе был объяснен тем, что в данном комплексе наблюдается расщепление уровней, причем, электронный переход разрешен только на уровень с большей энергией (Схема 1.40).

Схема 1.40.



В следующем примере в качестве сенсора на катионы щелочноземельных металлов ICT-типа приведен бискраунсодержащий краситель **57**, имеющий структуру и свойства молекулярного пинцета [106-108] (Схема 1.41). Краситель **57** с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} в растворе ацетонитрила образует внутримолекулярные сэндвичевые комплексы, прочность которых значительно превышает прочность комплексов тех же катионов с монокраунсодержащими аналогами. [106].

Схема 1.41.



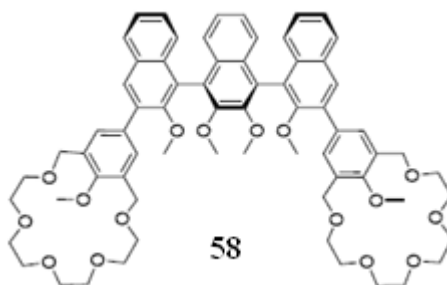
Спонтанная самосборка красителя **57** и катиона металла большого ионного радиуса в сэндвичевые комплексы приводит к стэкинг-взаимодействию расположенных по типу голова-к-голове фрагментов красителя, что в случае комплексов Ba^{2+} сопровождается появлением эксимерной флуоресценции.

1.4. Комплексообразование бискраун-эфиров с катионами диаммония.

Поскольку органические аммонийные соли широко распространены в молекулярной биологии, разработке синтетических рецепторов для их молекулярного распознавания уделяется повышенное внимание. Одними из распространенных рецепторов для аммонийных катионов являются краун-эфиры, взаимодействие которых с данными катионами обусловлено образованием водородных связей между гетероатомами краун-эфиров, имеющими неподеленные электронные пары, и протонами аммонийных групп. Бискраун-эфиры могут оказаться очень хорошими рецепторами для диаммонийных катионов, если краун-эфирные фрагменты геометрически предорганизованы для комплексообразования с обеими аммонийными группами диаммонийных катионов [109]. Отметим также, что взаимодействие бискраун-эфиров с аммонийными катионами нашло применение при создании супрамолекулярных полимеров, физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью таких внешних стимулов, как температура, кислотность среды, присутствие различных солей [110].

Дитопный рецептор **58** для молекулярного распознавания диаминов только определенной длины был предложен в работе [111] (Схема 1.42). Оказалось, что рецептор **58** преимущественно взаимодействует с дипикратами 1,9-диаминононана и 1,10-диаминодекана, экстрагируя их в хлороформ из водного раствора.

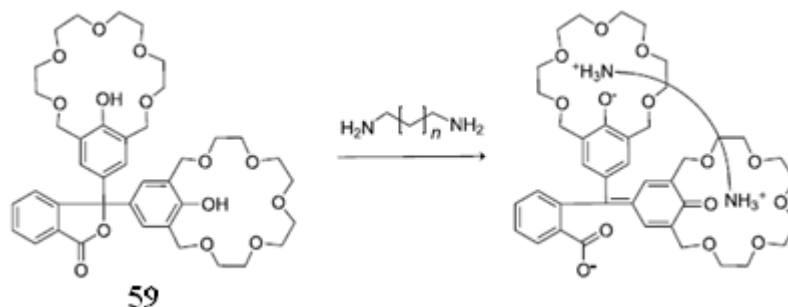
Схема 1.42.



Ранее в той же научной группе был синтезирован бискраунсодержащий фенолфталеин, пригодный для колориметрического определения диаминов различной длины [112]. Было установлено, что рецептор **59** образует прочные комплексы в метаноле

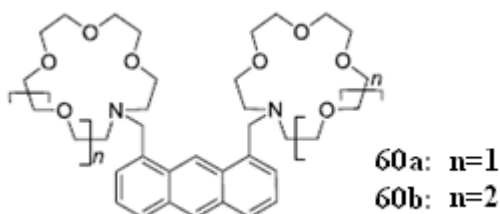
с 1,5-диаминооктаном и 1,9-диаминононаном, тогда как для диаминов с алкильной цепью короче, чем 5 атомов углерода связывания не наблюдалось (Схема 1.43). Комплексообразование сопровождается депротонированием фенольных гидроксильных групп и появлением окраски.

Схема 1.43.



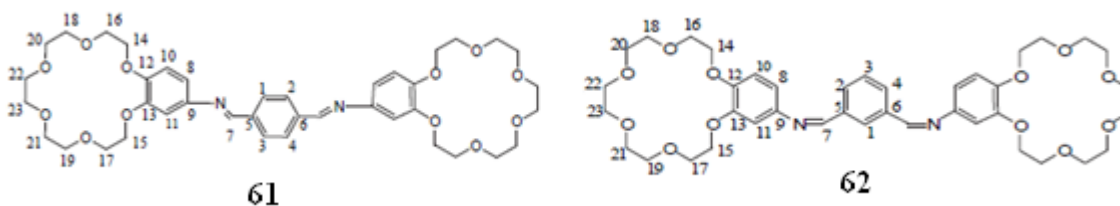
РЕТ-сенсор на катионы диаммония в этаноле или смеси хлороформ/метанол (9:1) построенный на основе бис(азакраун)антрацена **60** предложен в [113] (Схема 1.44). Фотоиндуцированный перенос электрона от азакраун-эфирных фрагментов к антрацену блокируется при их взаимодействии с аммонийными катионами, что сопровождается разгоранием флуоресценции. Показано, что наиболее устойчивый комплекс образуется между рецептором **60** и протонированной формой 1,3-диаминопропана.

Схема 1.44.



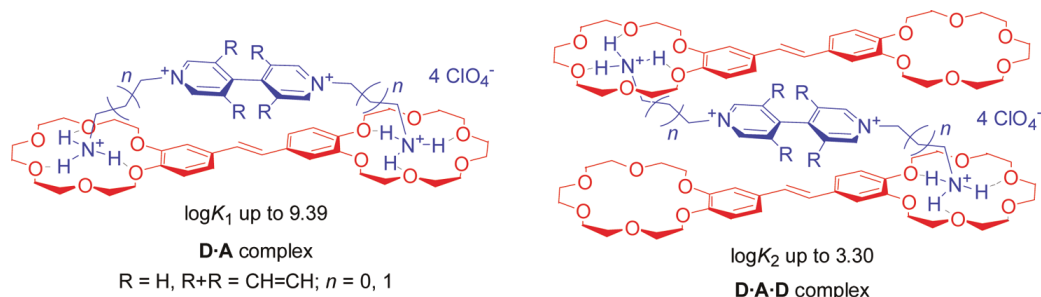
Еще один пример дитопных бискраунсодержащих рецепторов **61**, **62** для катионов аммония приведен на схеме 1.45 [114]. Комплексообразование рецепторов **61**, **62** с протонированными формами алиламинов было изучено методами спектрофотометрии в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (92:8) и ЯМР в CDCl_3 . Константы устойчивости комплексов находятся в диапазоне $10^2 - 10^5 \text{ M}^{-1}$.

Схема 1.45.



В работах [115-120] в качестве молекулы-хозяина в супрамолекулярных комплексах использован бис(18-краун-6)стильбен. Показано, что диаммонийные соли 4,4'-бипиридина и 2,7-диазапирена образуют комплексы донорно-акцепторного типа с бис(18-краун-6)стильбеном состава 1:1 и 1:2 (Схема 1.46).

Схема 1.46.



Супрамолекулярные комплексы состава 1:1 имеют псевдоциклическую структуру благодаря дитопному связыванию аммонийных групп с краун-эфирными фрагментами, а их устойчивость тем выше, чем лучше геометрическое соответствие между компонентами комплекса. Установлено, что в ацетонитрильном растворе комплекс бис(18-краун-6)стильбена с диаммонийной солью 4,4'-бипиридина состава 1:1 является флуоресцентным сенсором с селективным откликом на катионы бария и кальция по отношению к катионам магния. Изучение динамики релаксации возбужденных состояний комплексов различного состава на фемтосекундной временной шкале показало, что время релаксации для комплексов с переносом заряда состава 1:1 и 2:1 составляет 540 фс и 1.08 пс, соответственно [117].

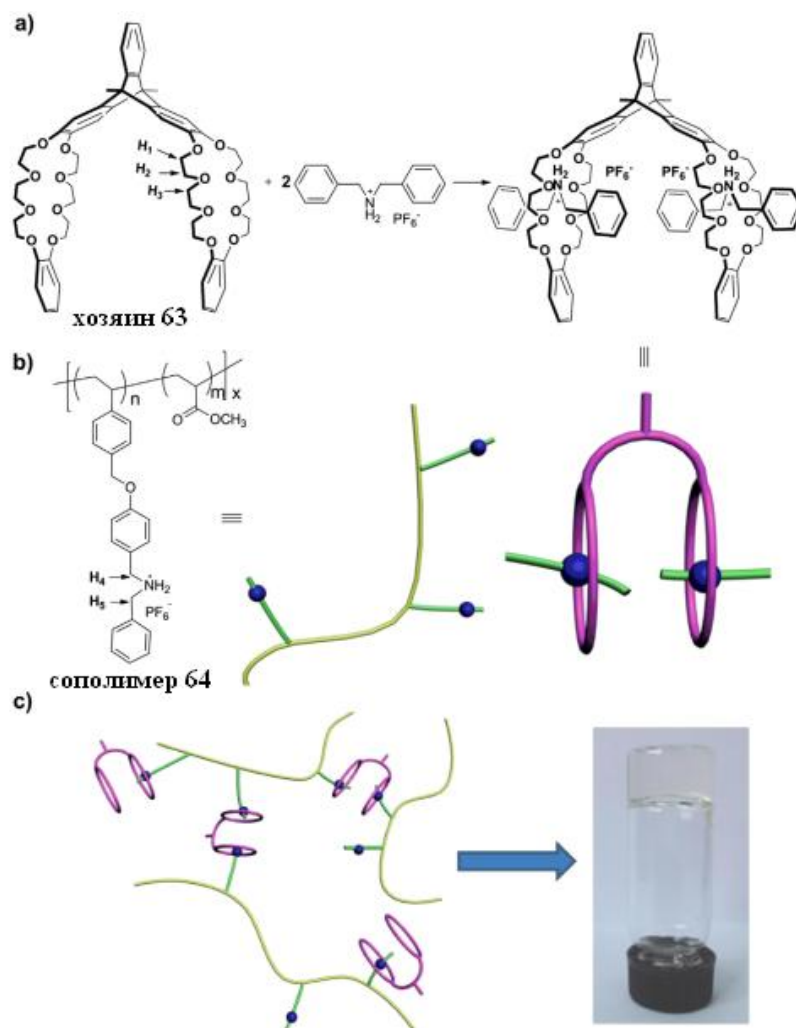
1.4.1. Супрамолекулярные полимеры.

В последнее десятилетие методы и подходы супрамолекулярной химии нашли широкое применение в науке о материалах, особенно что касается создания материалов, основанных на использовании нековалентных взаимодействий, например, водородных связей [121-124]. Благодаря обратимому характеру слабых нековалентных взаимодействий материалы, построенные на их основе, не только отличаются высокой чувствительностью к внешним воздействиям, но и сохраняют стабильность и функциональность материалов с чисто ковалентными связями. Нековалентные взаимодействия, в частности, водородные связи, рассматриваются в качестве идеальных кандидатов при создании новых материалов, проявляющих способность к самовосстановлению. Возможность управления молекулярной организацией с помощью различных внешних воздействий, таких как свет, тепло, изменения в химическом окружении, является неременным требованием при создании «умных» материалов. В

таких областях как фармацевтика, косметика, может представлять значительный интерес создание материалов с управляемым переходом гель-золь. Использование взаимодействия бискраун-эфиров с аммонийными или диаммонийными солями является перспективным при создании «умных» супрамолекулярных полимеров.

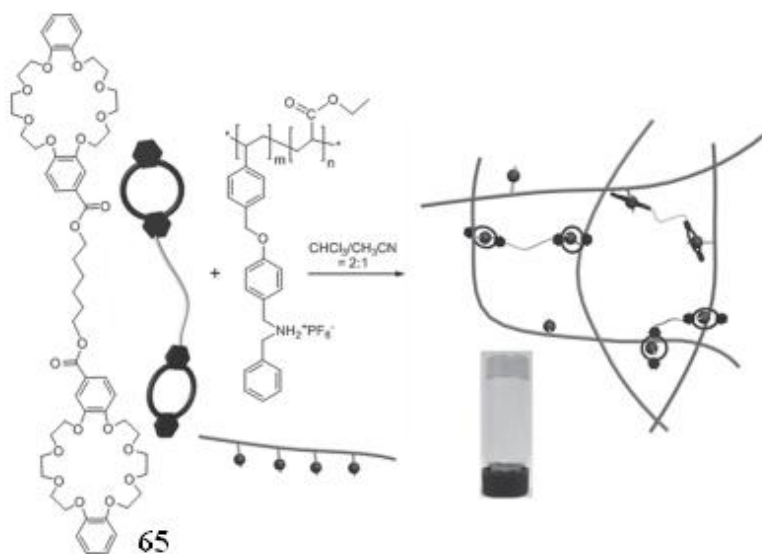
В работе [125] изучено образование супрамолекулярного полимерного геля, построенного на основе взаимодействия гость-хозяин между бискраун-эфиром **63** в качестве хозяина и сополимера **64**, содержащего фрагменты дибензиламмония. Авторы продемонстрировали, что при смешивании **63** и **64** в высокой концентрации в смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) образуется бесцветный и прозрачный гель. Полимерная сетка образуется в результате взаимодействия краун-эфирных фрагментов **63** и дибензиламмонийных групп разных молекул сополимера **64** (Схема 1.47). Интересной особенностью образовавшегося геля является возможность его самовосстановления при механическом повреждении. Было показано, что полученный гель демонстрирует обратимый переход гель-золь под влиянием температуры, pH или в присутствии катионов калия.

Схема 1.47.



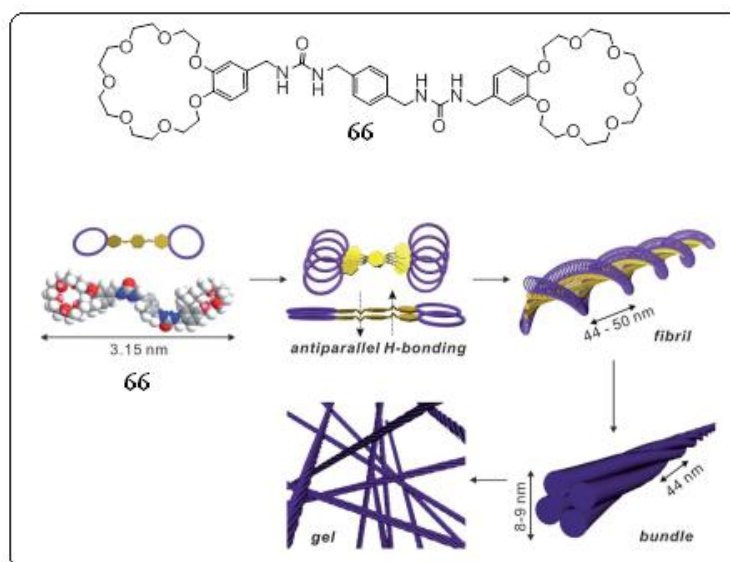
Аналогичный подход к обратимому гелеобразованию продемонстрирован и в работе [126] с использованием бискаун-эфира **65** (Схема 1.48).

Схема 1.48.



В работе [127] получен достаточно простой низкомолекулярный гелеобразователь **66**, молекула которого содержит фрагменты мочевины и два фрагмента бензо-21-краун-7-эфира. Показано, что благодаря самоорганизации данное соединение образует стабильный гель в ацетонитриле (Схема 1.49). Предельная концентрация гелеобразования составляет 2.7%. Установлено, что переходом гель-золь можно управлять, используя комплексообразование катионов калия с краун-эфирами, образование псевдоротаксанов при взаимодействии гелеобразователя с некоторыми солями аммония и связывание анионов хлора фрагментами мочевины. Направление процесса можно изменить, добавляя избыток криптанда для связывания катионов калия, солей серебра – для связывания анионов хлора, а также варьируя pH для управления образованием псевдоротаксана.

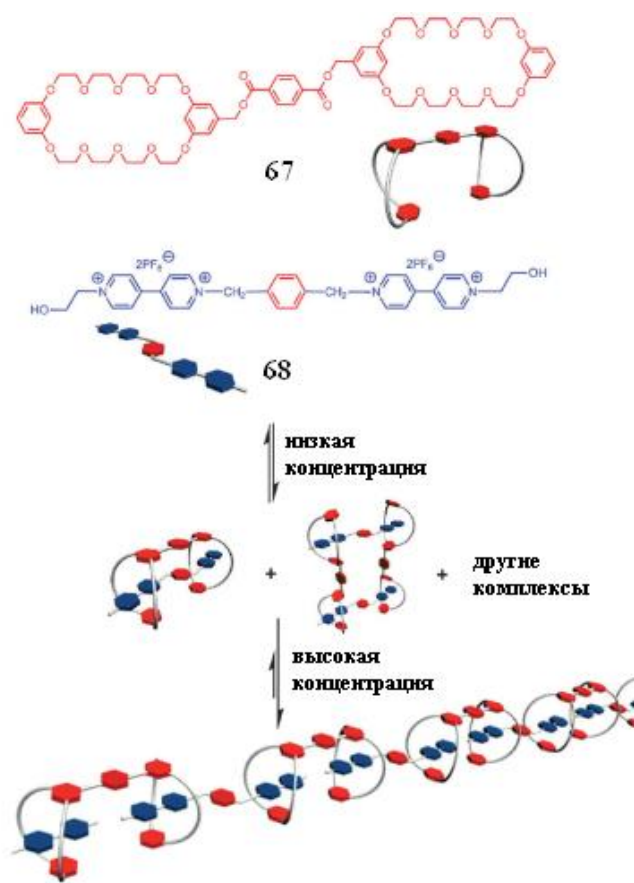
Схема 1.49.



Возможность управлять молекулярной самоорганизацией, в данном случае переходом гель-золь под действием различных стимулов, представляется очень важной для разработки "умных" материалов в фармацевтике, косметике и сенсорике [128]. Отметим, что на основе данного гелеобразователя предложено создание логических элементов OR, AND, XOR, NOT, NOR, XNOR и INHIBIT.

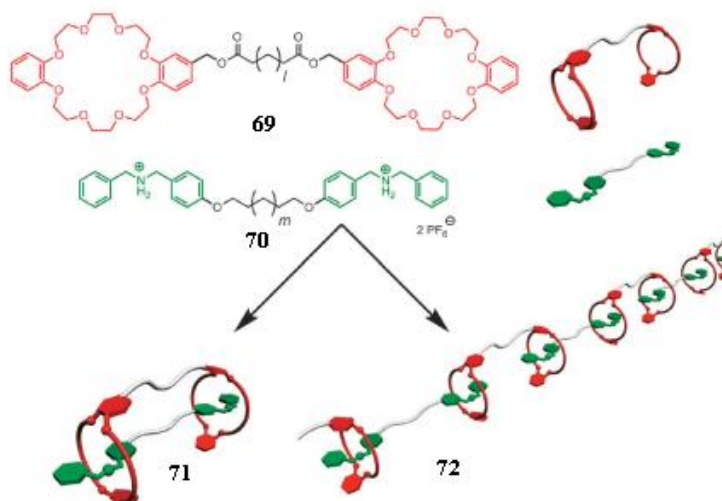
Самоорганизация двух дитопных мономеров **67** и **68** в линейный супрамолекулярный полимер наблюдалась в растворе с высокой концентрацией мономеров в работе [129]. Так, было показано, что при концентрации $[10]=[11]=60.3$ мМ степень полимеризации составляет 35.7, что соответствует образованию полимера с молекулярной массой 83.8 KDa (Схема 1.50).

Схема 1.50.



В дитопных мономерах **69** и **70**, предложенных в [130], была возможность варьировать расстояние между краун-эфирными фрагментами в **69** и расстояние между аммонийными группами в **70**, изменяя длину соответствующих линкеров. В растворах с концентрацией $[69]=[70]=2$ М и цепочками в линкерах с $l = m = 6$ был получен линейный супрамолекулярный полимер **72** с молекулярной массой 18 KDa, хотя в растворах с низкой концентрацией мономеров основными продуктами реакции являются циклические димеры **71** (Схема 1.51).

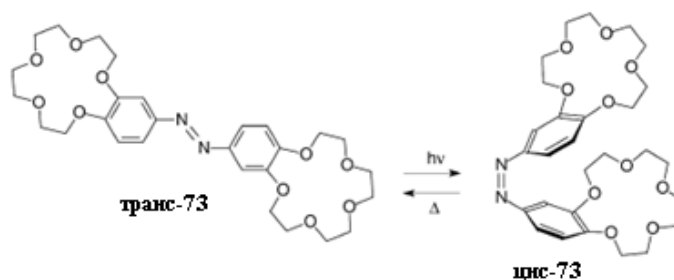
Схема 1.51.



1.5. Фотохимические превращения бискраун-эфиров.

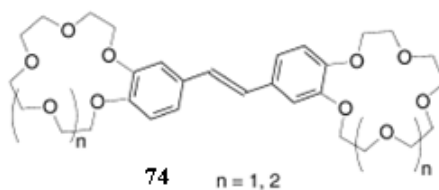
Для бискраун-эфиров, содержащих фотохромные фрагменты в составе молекулы, имеется возможность фотохимических превращений под действием света. Практически важным результатом фотохимических превращений фотохромных краун-эфиров часто становится изменение пространственного расположения краун-эфирных фрагментов друг относительно друга таким образом, что это оказывает существенное влияние на их комплексообразующие свойства. Например, бискраунсодержащие азобензолы могут под действием света изомеризоваться из транс- в цис-форму, что было впервые изучено в работах [131-138]. Было установлено, что если транс-изомер бискраун-эфира **73** (Схема 1.52) проявляет высокое сродство к катионам натрия, то соответствующий цис-изомер – к большему по размеру катионам калия, что обусловлено близким расположением краун-эфирных фрагментов в цис-изомере, благоприятствующим образованию внутримолекулярных сэндвичевых комплексов [133].

Схема 1.52.



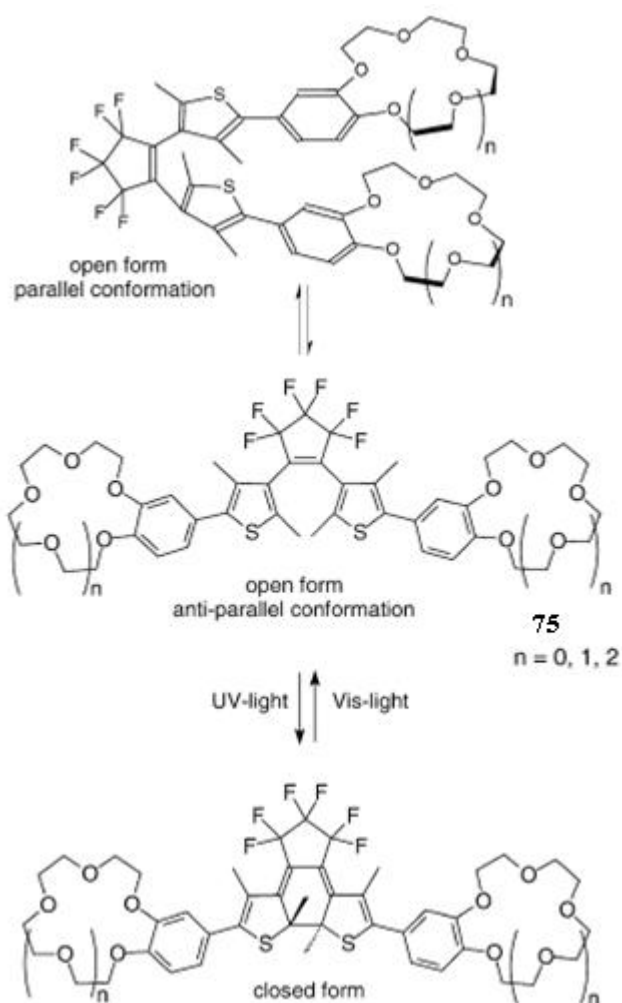
Аналогичное изменение комплексообразующей способности при транс-цис фотоизомеризации было обнаружено и для бискраунсодержащих производных стильбена **74** (Схема 1.53) [139].

Схема 1.53.



Следует отметить, что как для производных азобензола, так и для производных стильбена реакция транс-цис фотоизомеризации термически обратима. Термически устойчивые продукты фотопревращений фотохромных бискраун-эфиров были получены, например, в работах [140-142]. В результате реакции внутримолекулярной циклизации соединения **75** под действием УФ-света получается фотопродукт с пространственно удаленным расположением двух краун-эфирных фрагментов (Схема 1.54). Фотопродукт с таким взаимным расположением краун-эфирных фрагментов не способен образовывать внутримолекулярные комплексы сэндвичевого типа с катионами большого диаметра. Обратная реакция инициируется при облучении видимым светом [140].

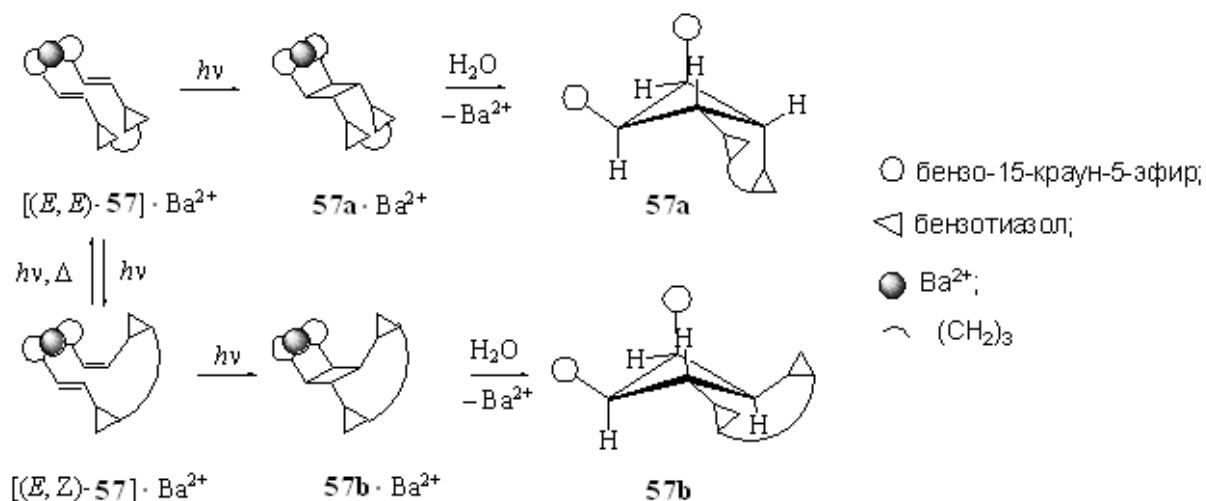
Схема 1.54.



Еще одной фотохимической реакцией, характерной для бискраунсодержащих стириловых красителей и бискраунсодержащих стильбенов, является катиониндуцированная реакция [2+2] фотоциклоприсоединения. Данная реакция сопровождается не только изменением пространственного расположения краун-эфирных фрагментов при образовании циклобутанов, но и нарушением сопряженной системы, частью которой были этиленовые связи, что также отражается на способности краун-эфирных фрагментов к комплексообразованию. В работах Громова с соавторами возможность образования циклобутанов в результате катиониндуцированной реакции [2+2] фотоциклоприсоединения была первоначально продемонстрирована на примере монокраунсодержащих стириловых красителей [143-145]. В результате были получены бискраунсодержащие циклобутаны, причем, было показано, что данная реакция протекает стереоспецифично и является обратимой [146-152]. Позднее реакция [2+2] фотоциклоприсоединения была обнаружена и для бискраунсодержащих бисстириловых красителей и стильбенов [106, 119, 120, 153].

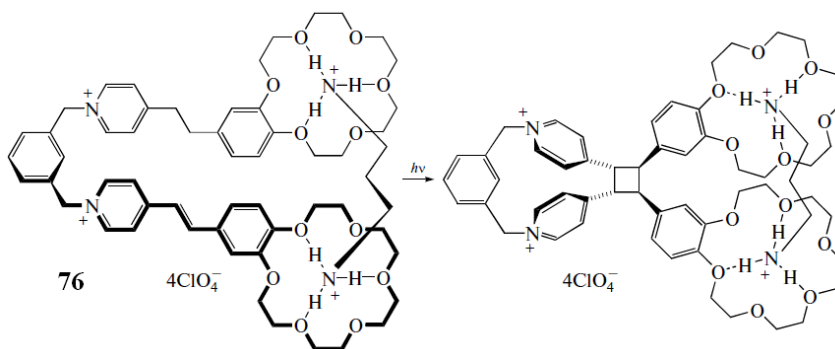
Спонтанная самосборка бисстирилового красителя **57** (Схема 1.41) и катионов металла большого ионного радиуса (бария или кальция) в сэндвичевые комплексы приводит к стэкинг-взаимодействию расположенных по типу голова-к-голове фрагментов красителя. В случае комплексов Ba^{2+} с **57** продолжительный фотолиз фотостационарной смеси геометрических изомеров ведет к полному расходу красителя. С помощью спектроскопии ЯМР 1H по спектрам 2D COSY и NOESY среди полученных фотопродуктов было обнаружено два изомерных краунсодержащих производных циклобутана **57a** и **57b** в соотношении 17 : 83 [106] (Схема 1.55). Квантовый выход прямой реакции фотоциклоприсоединения на длине волны облучения 436 нм составил 0.001, а обратной реакции – 0.3 при облучении светом с длиной волны 313 нм.

Схема 1.55.



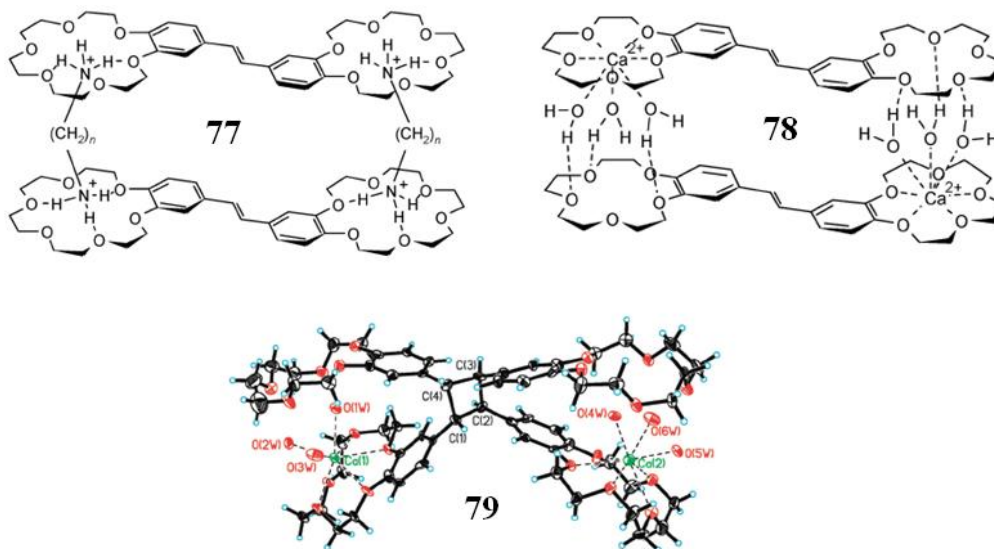
В работе [153] показано, что добавление перхлората пропандиаммония к краунсодержащему бисстириловому красителю приводит к появлению псевдосэндвичевого комплекса **76** за счет формирования водородных связей между аммонийными группами и краун-эфирными фрагментами. При облучении этого псевдосэндвичевого комплекса образуется единственное производное циклобутана, которое по данным ЯМР имеет строение *син*-изомера (Схема 1.56).

Схема 1.56.



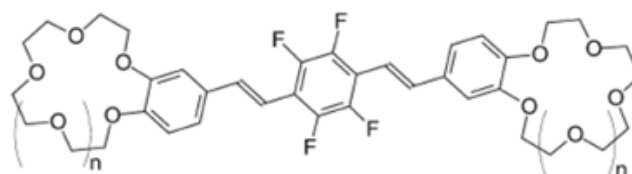
Бискаунсодержащие стильбены могут быть организованы в димерные структуры в результате их взаимодействия либо с катионами диаммония (**77**), либо с катионами металлов (**78**) (Схема 1.57) [119, 120]. В образовании данных комплексов сэндвичевого типа участвуют водородные связи при комплексообразовании с катионами диаммония, координационные и водородные связи при комплексообразовании с гидратированными катионами кальция или магния. В этих комплексах состава 2:2 молекулы стильбенов находятся друг над другом, а двойные этиленовые связи располагаются удобным способом для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Структура синтезированного таким образом тетракраунсодержащего циклобутана **79** была определена методом РСА (Схема 1.57).

Схема 1.57.



Организация лигандов в присутствии катионов металлов в супрамолекулярные ансамбли может быть использована для создания наноматериалов со строго определенной архитектурой. Штермелем с соавторами было показано, что лиганд **80** (Схема 1.58) демонстрирует флуоресцентный отклик на катионы Li^+ , Na^+ и Ca^{2+} [154].

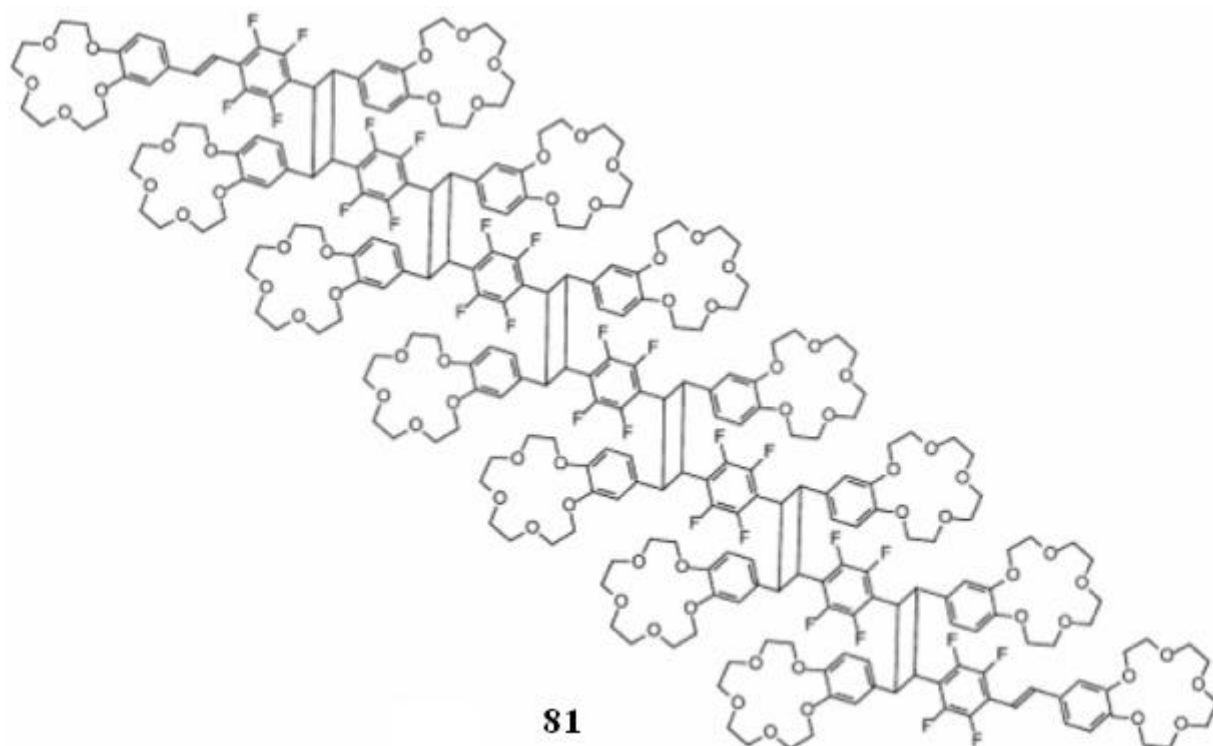
Схема 1.58.



80, $n = 1, 2$

Интересной особенностью данного лиганда является то, что на его фотохимическое поведение существенное влияние оказывают катионы металлов. Так, в присутствии малых по размеру катионов металлов наблюдается процесс E–Z-фотоизомеризации, тогда как в присутствии больших по размеру катионов, таких как K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} и Ba^{2+} , преобладающим процессом становится реакция фотоциклоприсоединения. С использованием ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии было показано, что фотопродукт **81**, полученный из **80** в присутствии катионов Sr^{2+} , имеет молекулярную массу, соответствующую семи молекулам **80** (Схема 1.59).

Схема 1.59.



81

Таким образом, к настоящему времени получены и изучены бискраунсодержащие соединения, имеющие в своем составе краун-эфирные фрагменты различного состава и размера, а также иные функциональные группы, в том числе хромофорные, флуорофорные, электрохимически активные, фотохромные, комплексообразующие, группы с жестким каркасом, задающим пространственное расположение краун-эфирных фрагментов в молекуле, C=C и N=N двойные связи, что делает эти соединения многофункциональными. Показана возможность использования бискраунсодержащих хромоионофоров в качестве оптических сенсоров на катионы и анионы. Некоторые бискраун-эфиры были успешно использованы в качестве ионофоров в мембранах ион-селективных электродов. Ряд соединений демонстрируют свойства фотоуправляемого комплексообразования и фотоуправляемой экстракции. В последнее время бискраун-соединения широко используются для получения супрамолекулярных полимеров, свойства которых могут регулироваться за счет внешних стимулов, таких как кислотность среды, добавки солей металлов, температура.

Однако следует отметить, что практически неизученными остаются полифункциональные политопные бискраунсодержащие соединения, сочетающие два стироловых фрагмента и содержащие в своем составе одинаковые или различные краун-эфиры, в части их способности образовывать комплексы с несколькими катионами различной природы. Практически неизучены комплексы с органическими лигандами, в которых сами бискраун-эфиры являются молекулами-гостями. Недостаточно изучены также фотохимические превращения фотоактивных бискраун-эфиров.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы.

Все краунсодержащие стироловые красители были синтезированы аспирантами М.М. Машура (3.1-3.13, 4.15 a,b,c,d), Е.В. Туляковой (4.1-4.14), Д.В. Бердниковой (4.16 a,b,c; 4.17 a,b,c), с.н.с. лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН к.х.н. Гулаковой Е.Н. (КГФЭ 1-6).

Использованные в работе соли NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich) высушивали в вакууме при 230°C до постоянной массы. AgClO_4 , $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich) использовались в виде кристаллогидратов. Концентрацию растворов уточняли прямым комплексонометрическим титрованием раствора соли соответствующего металла в ацетонитриле Трилоном Б (ЭДТА) в присутствии индикатора (ксиленоловый оранжевый, мурексид).

Гидроксипропил- β -циклодекстрин, гидроксипропил- γ -циклодекстрин и β -циклодекстрин (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Кукурбит[7]урил был получен по известной методике в лаборатории проф. Л. Айсакса (Университет Мэрилэнда, США). Для проведения спектральных исследований и для приготовления растворов были использованы следующие растворители: ацетонитрил (Panreac), диметилсульфоксид (ACROS ORGANICS), диоксан (ACROS ORGANICS), этанол (ACROS ORGANICS), этиленгликоль (ACROS ORGANICS) и деионизированная вода.

При приготовлении растворов комплексов для спектрофотометрического титрования использовали ацетонитрил (MeCN) (осч, сорт 1, 'КРИОХРОМ'; УФ поглощение при 200 нм составляет 0.020 о. е./см; содержание воды не более 0.003%).

Для ВЭЖХ использовали "Ацетонитрил для хроматографии (УФ – 210 нм); содержание воды не более 0.1%" или "Ацетонитрил, сорт 3 осч 'КРИОХРОМ'; УФ поглощение на 200нм составляет 0.1 о. е./см; содержание воды не более 0.05%".

Приготовление растворов лигандов и все исследования (кроме хроматографических) проводили при красном свете. Во время проведения хроматографических исследований пробу в шприце защищали от действия света чёрной бумагой.

Температуры плавления измеряли в капиллярах на приборе Mel-temp II и не корректировали.

Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Cellulose fibers TLC-Cards on aluminium foils, DC-Alufolien RP-18 F_{254s}, DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ и DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral производства фирмы «Merck».

Для колоночной хроматографии применялась целлюлоза Cellulose powder производства фирмы «Fluka», силикагель Silica gel 60 с размером частиц 0.063-0.100 мм производства фирмы «Merck» и оксид алюминия (основный) Aluminiumoxid aktiviert, basisch Тип 5016A производства фирмы «Aldrich».

Элементный анализ проводился в Лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

2.2. Хроматография

ВЭЖХ исследования проводили на хроматографе высокого давления "Waters", контроллер – Waters 600 Controller, насос – Waters 600/616S Pump, УФ детекторы "Waters 486 Tunable Absorbance Detector " и "Waters 996 Photodiode Array Detector (PDA)", программное обеспечение – Millennium 32 (версия 3.05), а также на хроматографе высокого давления Beckman (System Gold 125 solvent module; System Gold 168 detector (PDA), System Gold 125s solvent module, System Gold 166 detector); программное обеспечение – Beckman System Gold Chromatography Software 1991 "System Gold Personal Chromatograph". Разделение проводилось на колонке с обращенной фазой Symmetry C₁₈ (Waters) 3.9×150 мм 5 мкм, Beckman "Ultrasphere", 4.6×250 мм, Beckman "Ultrasphere", 2.0×250 мм, 5 мкм, в качестве элюента использовалась смесь MeCN/H₂O.

Аналитическую хроматографию проводили в условиях: колонка с обращенной фазой Symmetry C₁₈, 5μм, 3.9 x 150 мм, элюент – ацетонитрил-вода = 4 : 1, скорость 1 мл/мин, детекция 375, 350, 320 и 290 нм (в т. ч. и сканирование 200-500 нм для трехмерных хроматограмм).

Препаративную хроматографию проводили в условиях: колонка *BioChemMack* C₁₆T, 4×250 мм, 7 мкм, – элюент – 0.1 М NaClO₄ в смеси ацетонитрил-вода = 4 : 1, скорость 1 мл/мин, детекция 290 нм.

2.3. Спектроскопия ЯМР.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C были зарегистрированы на спектрометрах Avance 300, Avance 400 и Avance 600 фирмы Bruker с использованием ампул диаметром 5 мм. Химические сдвиги для ядер ¹H и ¹³C определялись с точностью 0.01 м.д. относительно остаточных сигналов растворителя и пересчитаны к внутреннему стандарту (TMS).

Значения констант спин-спинового взаимодействия определялись с точностью 0.1 Гц. В качестве растворителей использовались ДМСО- d_6 , CD_3CN , $CDCl_3$, ацетон- d_6 . Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовались двумерные методики gs-HMQC, gs-HMBS и gs-COSY с импульсными полевыми градиентами. Для структурных отнесений были использованы фазочувствительные gs-NOESY или gs-ROESY 2D-методики.

2.4. Масс-спектрометрия.

Масс-спектры с ионизацией при электрораспылении (метод ИЭР) были получены на масс-спектрометре «Agilent 1100» серии LC/MSD с прямым вводом образца в область ионизации. Для снятия спектров использовались растворы исследуемых соединений в ацетонитриле с концентрацией 10^{-6} – 10^{-5} М. Оптимальная скорость потока 400 мл/л. Потенциалы ионизации на входе и выходе были постоянны и составляли 3.5 кВ и 10 кВ, соответственно. Температура газовой фазы 150°C. Расчет изотопного состава комплексов производился с помощью Molecular Weight Calculator, Version 6.37 [Matthew Monroe, Molecular Weight Calculator, Version 6.37].

2.5. Оптическая спектроскопия.

Электронные спектры поглощения измерялись на двухканальных спектрофотометрах Varian Cary 5G, Varian Cary 100, Varian Cary 300 Bio или «Specord-M40». Регистрация спектров электронного поглощения при непрерывном облучении образцов проводилась при помощи высокоскоростного оптоволоконного спектрофотометра «AvaSpec-2048-USB2, Avantes BV».

Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметрах FluoroMax-3 (Jobin Yvon), Fluorolog-3-221 (Jobin Yvon) и Varian Cary Eclipse. Наблюдаемая флуоресценция детектировалась под прямым углом относительно пучка возбуждения. Измеренные спектры флуоресценции были скорректированы по отношению к чувствительности измеряющего фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Квантовые выходы флуоресценции определялись в насыщенных растворах при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ по отношению к стандартам: сульфату хинина в 1н. серной кислоте ($\phi_{\text{фл}} = 0.55$) [155], родамину 6G в этаноле ($\phi_{\text{фл}} = 0.95$) [156] и кумарину 6 в этаноле ($\phi_{\text{фл}} = 0.78$) [157]. Для расчета квантовых выходов использовалась формула (1) [158].

$$\phi_i^{fl} = \phi_0^{fl} \cdot \frac{(1 - 10^{-D_0}) \cdot S_i \cdot n_0^2}{(1 - 10^{-D_i}) \cdot S_0 \cdot n_i^2} \quad (1)$$

где φ_i^{fl} и φ_0^{fl} – квантовые выходы флуоресценции анализируемого раствора и стандарта соответственно, D_i и D_0 – поглощение анализируемого раствора и стандарта соответственно, S_i и S_0 – площадь под кривой спектра флуоресценции анализируемого раствора и стандарта соответственно, n_i и n_0 – показатели преломления растворителей исследуемого вещества и стандартного соединения соответственно.

Спектры флуоресценции с временным разрешением измерены на системе, состоящей из спектрографа «Chromex 250», соединенного с искровой камерой «Hamamatsu 5680», оснащенной модулем быстрой развертки M5676 с временным разрешением 2 пс. Импульсы, возбуждающие флуоресценцию, генерировали при помощи параметрического генератора света, который накачивался фемтосекундной лазерной системой «Ti-сапфир Femtopower Compact Pro». Все значения времен жизни возбужденных состояний получены при использовании деполяризованного света возбуждения. Максимальная энергия импульса возбуждения флуоресценции не превышала 100 нДж, средняя мощность составила 0.1 мВт, частота повторения импульсов 1 кГц. Пучок возбуждения фокусировали на кварцевую кювету ($l = 10$ мм). Анализ кинетики флуоресценции проводился подбором кривых методом наименьших квадратов Левенберга – Марквардта с использованием решения дифференциальных уравнений, описывающих поведение одного возбужденного состояния во времени без учета изменения заселенности основного состояния по уравнению (2).

$$\frac{dI}{dt} = Gauss(t_0, \Delta t, A) - \frac{I(t)}{\tau}, \text{ где} \quad (2)$$

$I(t)$ – интенсивность флуоресценции, τ – время жизни возбужденного состояния, $Gauss$ – Гауссовый профиль возбуждающего импульса, t_0 – временное положение его максимума, Δt – ширина импульса, A – его амплитуда. Начальные условия: $I(-\infty)=0$. При выборе решений значение χ^2 всегда превышало 10^{-4} , а коэффициент корреляции $R > 0.999$. Ошибка расчета времени жизни не превышала 1%. Время накопления флуоресценции в экспериментах не превышало 90с.

Дифференциальные спектры поглощения возбужденных состояний с фемтосекундной временной разрешающей способностью измерены на установке, состоящей из фемтосекундной лазерной системы «Ti-сапфир Femtopower Compact Pro», параметрического генератора света «Topas-C», двухканального оптоволоконного спектрометра «AvaSpec-2048-USB2, AvantesBV» и построенной силами лаборатории оптического монтажа, включающего разную оптику, оптические узлы и нелинейные кристаллы. Разрешающая способность системы 40 фс. Пучок возбуждения фокусировали на проточную кварцевую кювету ($l = 2$ мм). Измерение спектров, цифровая обработка

измеренных сигналов, а также автоматизированное управление экспериментом проводилось при помощи разработанной в лаборатории компьютерной программы на языке программирования LabView.

Запись спектров флуоресценции с временным разрешением и дифференциальных спектров поглощения возбужденных состояний была произведена на оборудовании лаборатории Центра оптической молекулярной и радиочастотной физики Университета Бордо I и Национального центра научных исследований (НЦНИ) Франции.

Спектры кругового дихроизма регистрировались с помощью спектрометра Chirascan CD (Applied Photophysics) в термостатируемых кварцевых кюветах ($l = 10$ мм).

2.6. Рентгеноструктурный анализ.

Комплекс (6)•CB[7]. Пригодные для РСА монокристаллы были получены путем выпаривания при комнатной температуре 2 мл водного раствора, содержащего краситель (6) (16 мг, 0.014 ммоль) и CB[7] (16 мг, 0.014 ммоль). Монокристалл, покрытый перфторированным маслом, помещали на дифрактометр Bruker SMART APEX II CCD. Набор экспериментальных отражений получен путем ω -сканирования отражений от монокристаллов на излучении Mo-K α при пониженной температуре. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении по F2 для всех неводородных атомов. Анализ разностного синтеза Фурье показал, что бромид и хлорид анионы разупорядочены по двум и трем положениям, соответственно. Атомы H упорядоченных молекул воды были выявлены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Атомы H разупорядоченных молекул воды с заселенностью менее чем 0.5 выявлены не были. Все расчеты проводились с использованием программного пакета SHELXTL (SHELXTL, version 6.1. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2005).

Пригодные для РСА монокристаллы красителей (3.3), (3.5), (3.8), комплексов [(3.2)₂•Ba(ClO₄)₂], [(3.1)₂•Co(NO₃)₂], [(3.1)₂•HClO₄•(NaClO₄)₂], [(3.6)•C₆H₄(COOH)₂], получены кристаллизацией из соответствующих растворов в ацетонитриле. Монокристалл, покрытый перфторированным маслом, помещали на дифрактометр Bruker SMART CCD. Набор экспериментальных отражений осуществляли при пониженной температуре. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении по F^2 для всех неводородных атомов. Атомы H выявлены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Все расчеты проведены с использованием программного пакета SHELXTL-Plus.

2.7. Спектрофотометрическое определение констант устойчивости комплексов.

Для определения констант устойчивости комплексов красителей с металлами и кислотами использовали метод прямого спектрофотометрического титрования при $20 \pm 1^\circ\text{C}$, варьируя концентрацию соответствующего перхлората при постоянной концентрации лиганда. Известный объём раствора лиганда в ацетонитриле наливали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объема добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората металла/кислоты (C_M/C_A) и той же концентрацией лиганда. После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали, когда при дальнейшем добавлении соли металла/кислоты спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании.

Метод прямого спектрофотометрического титрования неприменим для определения констант устойчивости комплексов лигандов **4.9-4.10**, **4.16** с Hg^{2+} , поскольку значения K слишком велики ($\lg K > 7$). В этом случае константы были получены с помощью конкурентного спектрофотометрического титрования. В качестве лиганда-конкурента было выбрано соединение **4.3** (L_c), для которого известна константа устойчивости комплекса с Hg^{2+} ($\lg K_c = 16.5$) [159]. Титрование осуществлялось путем добавления аликвот раствора лиганда-конкурента к раствору, содержащему известное количество **4.9-4.10**, **4.16** и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Расчет констант устойчивости проводился с учетом следующих равновесий:



где L – молекула **4.9-4.10**, **4.16**; L_c – лиганд-конкурент **4.3**, K_1 и K_2 – константы устойчивости комплексов $[\text{L} \cdot \text{Hg}^{2+}]$ и $[\text{L} \cdot (\text{Hg}^{2+})_2]$, соответственно; K_c – константа устойчивости комплекса $[\text{L}_c \cdot \text{Hg}^{2+}]$.

Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили, используя численные методы, в результате которых итерационными приближениями удается получить необходимые параметры с заданной точностью. Такими возможностями обладает пакет программ SPECFIT/32® (Spectrum Software Associates, PMB 361, 197M Boston Post Road, West Marlborough, MA 01752, U.S.A.) или «HYPERQUARD 1.0» с помощью которых были получены значения констант

устойчивостей комплексов и их электронные спектры поглощения (зависимость ε от λ). В расчетах учитывалась возможность образования комплексов состава $L \cdot M$, $L_2 \cdot M$, $L \cdot M_2$, $L_2 \cdot M_2$ и $L_2 \cdot M_3$.

2.8. Фотохимические реакции стирловых красителей

Фотохимические превращения осуществляли, облучая ацетонитрильные растворы красителей светом ртутной лампы (ДРК-120, 120 Вт). Отдельные линии спектра ртутной лампы выделяли при помощи стеклянных фильтров из стандартного набора цветных оптических стекол (УФС-2 + ЖС-3, УФС-6 + БС-7, ПС-13 + ЖС-10 и ПС-7 + СЗС-21 + ЖС-18 для выделения линий с $\lambda = 313, 365, 405$ и 546 нм соответственно). Исследование фотопроцессов проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см с фторопластовой пробкой при перемешивании, интенсивность излучения от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн $\cdot$ с $^{-1} \cdot$ л $^{-1}$. Измерение абсолютной интенсивности света было произведено с помощью химического ферриоксалатного актинометра [160].

2.8.1. Расчет спектров поглощения Z-изомеров красителей и их комплексов.

Для расчета спектров поглощения Z-изомеров использовался метод Фишера [161]. Записывали спектр поглощения раствора E-изомера красителя (комплекса) с известной концентрацией C_L и спектры этого раствора в двух E-Z-фотостационарных состояниях, полученных при облучении светом с длинами волн $\lambda = 405$ и 436 нм. Используя предположение, что отношение ϕ_Z/ϕ_E (квантовые выходы изомеризации Z- и E-изомеров соответственно) не зависит от длины волны облучения, из этих спектров вычисляли долю Z-изомера в фотостационарном состоянии, созданном светом с $\lambda = 436$ по формуле:

$$\alpha_{436} = \frac{\frac{\Delta_{405}}{D_{405}} - \frac{\Delta_{436}}{D_{436}}}{1 + \frac{\Delta_{405}}{D_{405}} - n \times \left(1 + \frac{\Delta_{436}}{D_{436}}\right)},$$

где Δ_{405} (Δ_{436}) – разность между оптической плотностью раствора в фотостационарном состоянии, созданном светом с $\lambda = 405$ нм (436 нм) на длине волны 405 нм (436 нм) и оптической плотностью исходного раствора E-изомера при $\lambda = 405$ нм (436 нм); $n = (D_{436}^{405} - D_{436}^E)/(D_{436}^{436} - D_{436}^E)$, где D_{436}^{405} и D_{436}^{436} оптические плотности раствора на длине волны с максимальными изменениями оптической плотности ($\lambda = 436$ нм) в фотостационарных состояниях, созданных светом с $\lambda = 405$ и 436 нм соответственно; D_{436}^E – оптическая плотность раствора исходного E-изомера на длине волны с максимальными оптическими изменениями.

Определив α_{436} , рассчитывали оптическую плотность раствора Z-изомера с известной концентрацией C_L :

$$D_Z(\lambda) = \frac{D^{436}(\lambda) - (1 - \alpha_{436}) \times D_E(\lambda)}{\alpha_{436}},$$

где $D_E(\lambda)$ – спектр исходного раствора E-изомера; $D^{436}(\lambda)$ – спектр раствора в фотостационарном состоянии, созданном светом с $\lambda = 436$ нм.

Затем вычисляли отношение квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации:

$$\varphi_Z / \varphi_E = \frac{(1 - \alpha_{436}) \cdot \varepsilon_E^{436}}{\alpha_{436} \cdot \varepsilon_Z^{436}},$$

где ε_E^{436} и ε_Z^{436} – молярные коэффициенты поглощения E- и Z-изомера соответственно при $\lambda = 436$ нм; d – длина оптического пути, равная 1 см.

2.8.2. Расчет квантовых выходов реакции E-Z-фотоизомеризации.

Расчет квантовых выходов реакции E-Z-фотоизомеризации проводился по методу, разработанному в нашей лаборатории, на основании экспериментальной зависимости оптической плотности раствора на длине волны облучения от времени облучения. Данный метод учитывает прямую и обратную реакцию фотоизомеризации и основан на численном решении соответствующих дифференциальных уравнений [162]. В расчете также использовалось отношение квантовых выходов обратной и прямой реакции фотоизомеризации полученное при расчете спектра Z-изомера по методу Фишера.

Для обратимой фотохимической реакции $A \rightleftharpoons B$ уравнения для скорости образования веществ A и B можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -\varphi_{A \rightarrow B} \times I_{\text{погл}}^A + \varphi_{B \rightarrow A} \times I_{\text{погл}}^B, \\ \frac{d[B]}{dt} &= +\varphi_{A \rightarrow B} \times I_{\text{погл}}^A - \varphi_{B \rightarrow A} \times I_{\text{погл}}^B, \end{aligned}$$

где, $I_{\text{погл}}^A$ и $I_{\text{погл}}^B$ – количество поглощенных квантов излучения соответствующим веществом A и B за время dt , $\varphi_{A \rightarrow B}$ и $\varphi_{B \rightarrow A}$ – квантовые выходы прямой и обратной реакций соответственно, $[A]$ и $[B]$ – количество молекул соответствующего вещества.

Количество поглощенных квантов света каждым из веществ можно определить исходя из следующих уравнений:

$$\begin{aligned} I_{\text{погл}}^\Sigma &= I_0(1 - 10^{-D_\Sigma}), \\ D_A &= \varepsilon_A \times [A] \times l, \quad D_B = \varepsilon_B \times [B] \times l \quad D_\Sigma = \sum D_i, \end{aligned}$$

$$I_{\text{пол}}^A = I_{\text{пол}}^{\Sigma} \times \frac{D_A}{D_{\Sigma}}, \quad I_{\text{пол}}^B = I_{\text{пол}}^{\Sigma} \times \frac{D_B}{D_{\Sigma}}, \text{ где}$$

где D_{Σ} – суммарное поглощение всех компонент, D_A и D_B – поглощение соответствующим веществом, $I_{\text{пол}}^{\Sigma}$ – общее количество поглощенных квантов излучения за секунду dt, ε_A и ε_B – коэффициенты поглощения веществ А и В, l – длина оптического пути, см.

$$\varepsilon_A = \frac{D_A}{N_A}, \quad N_A = C_A \times V \times N_{\text{Авог}},$$

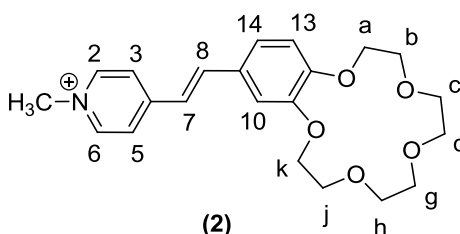
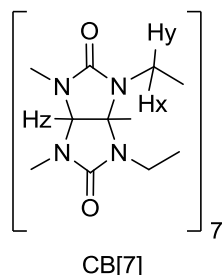
$$\varepsilon_B = \frac{D_B}{N_B}, \quad N_B = C_B \times V \times N_{\text{Авог}},$$

где N_A и N_B – количество молекул вещества А и В соответственно, $N_{\text{Авог}}$ – число Авогадро, C_A и C_B – молярная концентрация соответствующего вещества, моль/л, V – объем раствора, л.

Расчет $\varphi_{A \rightarrow B}$ и $\varphi_{B \rightarrow A}$ проводился итерационным способом при помощи программы, написанной на языке Visual Basic, встроенном в Microsoft Excel 2000, задавая произвольно первоначальное значение $\varphi_{A \rightarrow B}$

2.9. Изучение комплексообразования СВ[7] с помощью спектроскопии ЯМР.

Методом спектроскопии ЯМР были изучены красители (2-5, 7,8), а также красители (2-5,7,8) в присутствии различного количества СВ[7] и перхлоратов металлов ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$). При соотношении сигналов в спектрах ЯМР была использована нумерация атомов, представленная на рисунках ниже.



СВ[7]. $C_{\text{CB}[7]} = 1 \times 10^{-3}$ М.

^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 4.14 (д, 14 Н, Н(y), $J=15.4$), 5.44 (с, 14 Н, Н(z)), 5.69 (д, 14 Н, Н(x), $J=15.4$).

Краситель (2). $C_{(2)} = 5 \times 10^{-3}$ М.

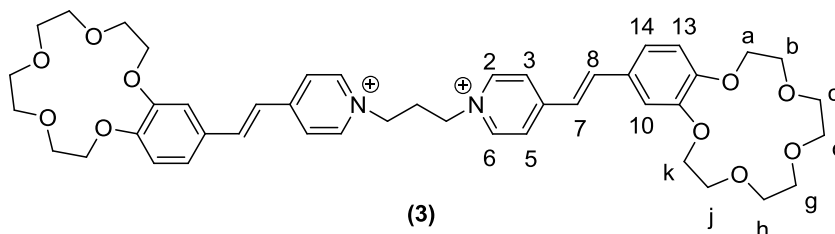
^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 3.64 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.69 (м, 4 H, H(c), H(h)), 3.86 (м, 4 H, H(b), H(j)), 4.16 (м, 7 H, H(a), H(k), NCH_3), 6.98 (д, 1 H, H(13), $^3J=8.2$), 7.10 (д, 1 H, H(8), $J=16.3$), 7.23 (д, 1 H, H(14), $^3J=9.1$), 7.62 (д, 1 H, H(7), $J=16.3$), 7.24 (с, 1 H, H(10)), 7.86 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.6$), 8.42 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.6$). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 46.82 NCH_3 , 67.80, 67.96 (C(a), C(k)), 68.58, 68.67 (C(b), C(j)), 69.31, 69.35 (C(d), C(g)), 69.78, 69.82 (C(c), C(h)), 111.50 C(10), 113.03 C(13), 121.12 C(7), 123.45 (C(3), C(5), C(14)), 128.60 C(9), 140.59 C(8), 144.14 (C(2), C(6)), 148.09 C(11), 150.14 C(12), 153.62 C(4).

Комплекс (2)•CB[7]. $C_{(2)} = 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{CB}[7]} = 7 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 3.63 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.68 (м, 4 H, H(c), H(h)), 3.87 (м, 4 H, H(b), H(j)), 4.02 (с, 3 H, NCH_3), 4.11 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 4.19 (м, 2 H, H(a)), 4.48 (м, 2 H, H(k)), 5.39 (с, 14 H, H(z)), 5.64 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.42 (д, 1 H, H(8), $J=15.9$), 6.72 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.5$), 7.10 (д, 1 H, H(13), $^3J=8.4$), 7.18 (д, 1 H, H(7), $J=15.9$), 7.57 (д, 1 H, H(14), $^3J=8.3$), 7.64 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.5$), 7.71 (с, 1 H, H(10)). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 47.18 NCH_3 , 52.57 (C(y), C(x)), 67.63 C(a), 68.16 C(k), 68.72, 69.00 (C(b), C(j)), 69.36, 69.43 (C(d), C(g)), 69.73, 69.78 (C(c), C(h)), 71.17 C(z), 112.55 C(13), 114.05 C(10), 118.96 C(7), 120.19 (C(3), C(5)), 125.26 C(14), 129.30 C(9), 143.19 (C(2), C(6)), 143.76 C(8), 147.44 C(11), 150.04 C(12), 154.87 C(4), 156.18 C=O (CB[7]).

Комплекс (2)•CB[7] в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. $C_{(2)} = 3.2 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{CB}[7]} = 3.3 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Ba}^{2+}} = 9 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 3.66 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.71 (м, 4 H, H(c), H(h)), 3.88 (м, 4 H, H(b), H(j)), 4.15 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 4.16 (с, 3 H, NCH_3), 4.19 (м, 2 H, H(a)), 4.26 (м, 2 H, H(k)), 5.44 (с, 14 H, H(z)), 5.69 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 7.02 (д, 1 H, H(13), $^3J=8.3$), 7.00 (д, 1 H, H(8), $J=16.5$), 7.33 (д, 1 H, H(14), $^3J=7.2$), 7.38 (с, 1 H, H(10)), 7.57 (д, 1 H, H(7), $J=16.5$), 7.66 (с, 2 H, H(3), H(5)), 8.27 (с, 2 H, H(2), H(6)).



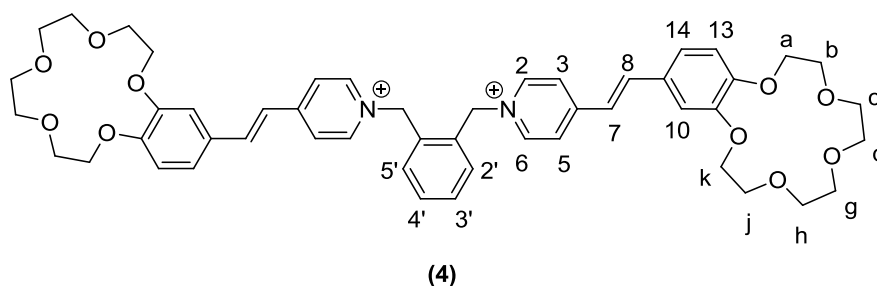
Краситель (3). $C_{(3)} = 1.3 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 2.82 (м, 2 H, CH_2), 3.62 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.69 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.84 (м, 4 H, H(b)), 3.86 (м, 4 H, H(j)), 3.96 (м, 4 H, H(a)), 4.10 (м, 4 H, H(k)), 4.70 (м, 4 H, NCH_2), 6.71 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.1$), 6.92 (с, 2 H, H(10)), 6.93 (д, 2 H, H(8)),

$^3J=16.2$), 6.94 (д, 2 H, H(14), $^3J=9.3$), 6.96 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.2$), 7.71 (д, 4 H, H(3), H(5), $^3J=6.7$), 8.37 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=6.7$).

Комплекс (3)•CB[7]•(3). $C_{(3)} = 1.3 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 1.4 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 2.49 (м, 2 H, CH_2), 3.63 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.69 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.87 (м, 8 H, H(b), H(j)), 4.11 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 4.19 (м, 4 H, H(a)), 4.32 (м, 4 H, H(k)), 4.44 (т, 4 H, NCH_2), 5.40 (с, 14 H, H(z)), 5.65 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.87 (д, 2 H, H(8), $^3J=16.1$), 7.03 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.4$), 7.44 (д, 6 H, H(3), H(5), H(14), $J=6.9$), 7.52 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.1$), 7.52 (с, 2 H, H(10)), 8.25 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=6.6$).



Краситель (4). $C_{(4)} = 1.4 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.61 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.68 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.82 (м, 4 H, H(b)), 3.85 (м, 4 H, H(j)), 3.92 (м, 4 H, H(a)), 4.07 (м, 4 H, H(k)), 5.75 (с, 4 H, NCH_2), 6.65 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.4$), 6.82 (с, 2 H, H(10)), 6.85 (д, 2 H, H(8), $^3J=16.2$), 6.88 (д, 2 H, H(14), $^3J=9.7$), 7.43 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.2$), 7.57 (д, 4 H, H(3), H(5), $^3J=6.7$), 7.75 (м, 4 H, H(2'), H(3'), H(4'), H(5')), 8.11 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=6.4$). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 60.56 NCH_2 , 67.68, 67.89 (C(a), C(k)), 68.65 C(b), C(j), 69.45, 69.47 (C(d), C(g)), 69.85 C(c), C(h), 110.85 C(10), 112.49 C(13), 119.80 C(7), 123.44 C(3), C(5), 124.16 C(14), 127.89 C(9), 131.00 C(1'), C(6'), 132.09 C(3'), C(4'), 135.34 C(2'), C(5'), 142.28 C(2), C(6), 143.12 C(8), 147.83 C(11), 150.54 C(12), 154.61 C(4).

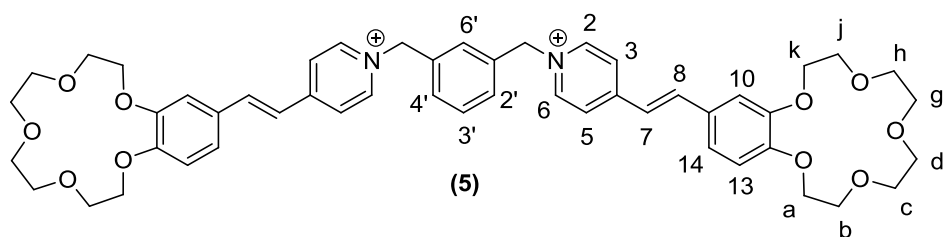
Комплекс (4)•CB[7]•(4). $C_{(4)} = 1.4 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 1.5 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.59 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.66 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.81 (м, 4 H, H(b)), 3.84 (м, 4 H, H(j)), 3.91 (м, 4 H, H(a)), 4.05 (м, 4 H, H(k)), 4.20 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 5.47 (м, 18 H, H(z), NCH_2), 5.68 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.64 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.4$), 6.82 (с, 2 H, H(10)), 6.85 (д, 2 H, H(8), $^3J=16.5$), 6.87 (д, 2 H, H(14), $^3J=9.9$), 7.43 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.5$), 7.59 (д, 4 H, H(3), H(5), $^3J=5.7$), 8.20 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=4.2$). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 52.78 C(x), C(y), 60.69 NCH_2 , 67.63, 67.87 (C(a), C(k)), 68.66 C(b), C(j), 69.45 C(d), C(g), 69.82 (C(c), C(h)), 71.40 C(z), 110.74 C(10), 112.44 C(13), 119.80 C(7), 123.16 (C(3), C(5)), 124.07 C(14), 127.96 C(9), 131.12 (C(1'), C(6')), 132.59 (C(3'), C(4')), 134.53

(C(2'), C(5')), 142.80 (C(2), C(6)), 143.17 C(8), 147.79 C(11), 150.40 C(12), 154.35 C(4), 162.25 C=O (CB[7]).

Комплекс CB[7]•(4)•CB[7]. $C_{(4)} = 1.1 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 7.2 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.64 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.71 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.85-4.02 (м, 16 H, H(b), H(j), H(a), H(k)), 4.17 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 5.46 (с, 14 H, H(z)), 5.71 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.15 (д, 2 H, H(8), $^3J=15.8$), 6.30 (д, 4 H, H(3), H(5), $^3J=7.3$), 6.48 (с, 4 H, NCH_2), 6.63 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.4$), 6.77 (д, 2 H, H(7), $^3J=15.8$), 7.05 (д, 2 H, H(14), $^3J=8.5$), 7.20 (с, 2 H, H(10)), 7.24 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=7.5$).

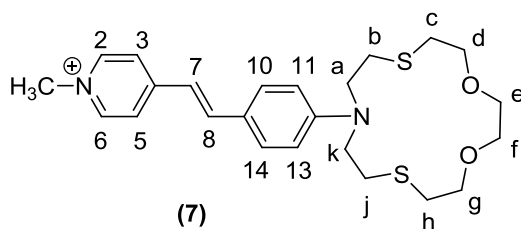


Краситель (5). $C_{(5)} = 1.2 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.61 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.65 (м, 4 H, H(c), 3.68 (м, 4 H, H(h)), 3.77 (м, 4 H, H(b)), 3.84 (м, 4 H, H(j)), 3.93 (м, 4 H, H(a)), 4.02 (м, 4 H, H(k)), 5.60 (с, 4 H, NCH_2), 6.21 (с, 1 H, H(6')), 6.58 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.2$), 6.85 (с, 2 H, H(10)), 6.86 (д, 2 H, H(14), $^3J=9.7$), 6.88 (д, 2 H, H(8), $^3J=16.3$), 7.45 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.3$), 7.53 (м, 3 H, H(2'), H(3'), H(4')), 7.75 (д, 4 H, H(3), H(5), $^3J=6.7$), 8.39 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=6.6$).

Комплекс (5)•CB[7]•(5). $C_{(5)} = 1.2 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 1.2 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.64 (м, 8 H, H(d), H(g)), 3.70 (м, 8 H, H(c), H(h)), 3.88 (м, 8 H, H(b), H(j)), 4.13 (д, 14 H, H(y), $^3J=15.4$), 4.18 (м, 4 H, H(a)), 4.22 (м, 4 H, H(k)), 5.13 (м, 4 H, NCH_2), 5.42 (с, 14 H, H(z)), 5.67 (д, 14 H, H(x), $^3J=15.4$), 6.05 (д, 2 H, H(2'), H(4'), $^3J=7.9$), 6.31 (с, 1 H, H(6')), 6.67 (т, 1 H, H(3')), 7.04 (д, 2 H, H(13), $^3J=8.4$), 7.31 (д, 2 H, H(8), $^3J=16.2$), 7.33 (д, 2 H, H(14), $^3J=9.7$), 7.39 (с, 2 H, H(10)), 7.86 (д, 2 H, H(7), $^3J=16.2$), 8.15 (д, 4 H, H(3), H(5), $J=6.7$), 8.42 (д, 4 H, H(2), H(6), $^3J=6.7$).



Краситель (7). $C_{(7)} = 1.0 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 2.74 (м, 4 H, H(c), H(h)), 2.88 (м, 4 H, H(b), H(j)), 3.63 (с, 4 H, H(e), H(f)), 3.70 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.71 (м, 4 H, H(a), H(k)), 4.10 (с, 3 H, CH_3), 6.76

(д, 2 H, H(11), H(13), $^3J=8.8$), 7.00 (д, 1 H, H(8), $^3J=16.1$), 7.54 (д, 2 H, H(10), H(14), $^3J=8.6$), 7.64 (д, 1 H, H(7), $^3J=16.1$), 7.80 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.9$), 8.32 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.6$).

Комплекс (7)•CB[7]. $C_{(7)} = 5.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 5.6 \times 10^{-3}$ M.

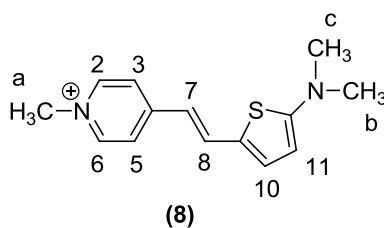
^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 2.82 (м, 4 H, H(c), H(h)), 3.07 (м, 4 H, H(b), H(j)), 3.70 (с, 4 H, H(e), H(f)), 3.77 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.85 (м, 4H, H(a), H(k)), 4.09 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 4.13 (с, 3 H, CH_3), 5.39 (с, 14 H, H(z)), 5.63 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.38 (д, 1 H, H(8), $J=16.0$), 6.91 (д, 1 H, H(7), $J=16.0$), 7.08 (д, 2 H, H(11), H(13), $^3J=7.9$), 7.26 (м, 2 H, H(10), H(14)), 7.48 (м, 2 H, H(3), H(5)), 8.08 (м, 2 H, H(2), H(6)).

Комплекс (7)•Hg²⁺. $C_{(7)} = 4.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Hg}^{2+}} = 6.4 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.08-3.67 (м, 16 H, H(a), H(b), H(c), H(d), H(g), H(h), H(j), H(k)), 3.88 (с, 4 H, H(e), H(f)), 4.19 (с, 3 H, CH_3), 7.50 (д, 2 H, H(11), H(13), $^3J=8.2$), 7.27 (д, 1 H, H(8), $^3J=16.3$), 7.71 (д, 1 H, H(7), $^3J=16.3$), 7.78 (д, 2 H, H(10), H(14), $^3J=8.5$), 7.96 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.7$), 8.49 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.7$).

Комплекс (7)•CB[7]•Hg²⁺. $C_{(7)} = 4.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 4.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Hg}^{2+}} = 5.0 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.31 (м, 4 H, H(c), H(h)), 3.34 (м, 4 H, H(b), H(j)), 3.54 (м, 4 H, H(d), H(g)), 3.80 (с, 4 H, H(e), H(f)), 3.83 (м, 4H, H(a), H(k)), 4.08 (д, 14 H, H(y), $J=15.4$), 4.13 (с, 3 H, CH_3), 5.37 (с, 14 H, H(z)), 5.63 (д, 14 H, H(x), $J=15.4$), 6.38 (д, 1 H, H(8), $^3J=15.9$), 6.91 (д, 1 H, H(7), $^3J=15.9$), 7.19 (д, 2 H, H(11), H(13), $^3J=8.2$), 7.27 (уш.м, 2 H, H(3), H(5)), 7.49 (уш.м, 2 H, H(10), H(14)), 8.00 (уш.м, 2 H, H(2), H(6)).



Краситель (8). $C_{(8)} = 1.0 \times 10^{-3}$ M.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 2.94 (с, 6 H, H(b), H(c)), 3.69 (с, 3 H, H(a)), 5.94 (д, 1 H, H(11), $^3J=4.3$), 6.34 (д, 1 H, H(7), $^3J=15.3$), 7.13 (д, 1 H, H(10), $^3J=4.3$), 7.52 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.9$), 7.70 (д, 1 H, H(8), $^3J=15.3$), 8.08 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.9$). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 41.8 C(b), C(c), 45.8 C(a), 103.9 C(11), 112.1 C(8), 121.6 C(3), C(5), 137.2 C(10), 142.9 C(2), C(6).

Комплекс (8)•CB[7]. $C_{(8)} = 1.0 \times 10^{-3}$ M, $C_{CB[7]} = 2.0 \times 10^{-3}$ M.

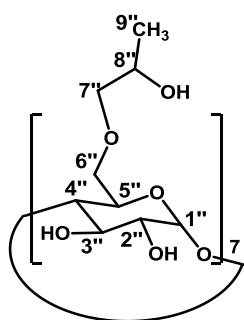
^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 3.31 (с, 3 H, H(c')), 3.41 (с, 3 H, H(c)), 3.55 (с, 3 H, H(b)), 3.56 (с, 3 H, H(b')), 4.30 (с, 3 H, H(a')), 4.31 (с, 3 H, H(a)), 6.00 (с, 1 H, H(8)), 6.33 (с, 1 H, H(8')), 6.76 (с, 1 H, H(7')), 6.94 (с, 1 H, H(7)), 7.56 (д, 2 H, H(3), H(5), $^3J=6.5$), 7.74 (д, 1 H,

H(11), $^3J=6.6$), 8.65 (д, 1 H, H(10), $^3J=6.6$), 8.69 (д, 2 H, H(2), H(6), $^3J=6.5$). ^{13}C NMR (D_2O , 25°C): 44.58 C(b'), 44.68 C(b), 47.55 C(a'), 47.61 C(a), C(c), 47.90 C(c'), 52.55 C(x), C(y), 71.19 C(z), 127.51 C(3), C(5), 128.24 C(11), 137.95 C(8), 138.38 C(8'), 140.60 C(7), 144.78 C(10), 145.39 C(2), C(6), 147.81 C(7'), 155.87 C(4), 156.28 C(9), C=O (CB[7]), 180.30 C(12'), 181.14 C(12).

2.10. Изучение комплексообразования HP- β -CD с помощью спектроскопии ЯМР.

Методом спектроскопии ЯМР были изучены лиганды **КГФЭ1**, **КГФЭ10** и эти же лиганды в присутствии HP- β -CD. Приготовление раствора комплекса лигандов **КГФЭ1**, **КГФЭ10** с HP- β -CD осуществляли путем добавления дейтерированного раствора лиганда в CD_3CN ($V = 60$ мкл) к раствору HP- β -CD в D_2O ($V = 0.6$ мл). Предварительно HP- β -CD растворяли в дейтерированной воде (1×10^{-2} М) и упаривали с целью максимального обмена протонов циклодекстрина на дейтерий. Обработанный таким способом HP- β -CD в дальнейшем использовали для изучения комплексов методом спектроскопии ЯМР.

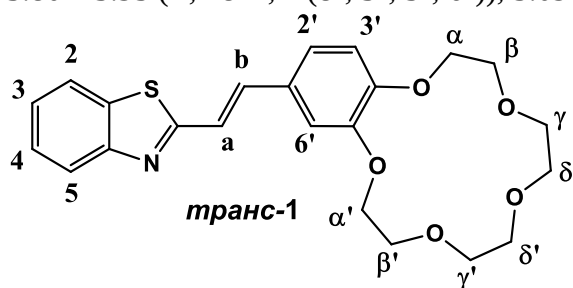
При соотношении сигналов в спектрах ЯМР была использована нумерация атомов, представленная на рисунках ниже.



HP- β -CD

HP- β -CD. $C(\text{HP-}\beta\text{-CD}) = 1 \cdot 10^{-2}$ М.

^1H NMR (D_2O , 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 1.08 (с, 21 H, H(9'')), 3.42 – 3.65 (м, 21 H, H(2'', 7'', 4'')), 3.80 – 3.95 (м, 28 H, H(8'', 3'', 5'', 6'')), 5.09 (д, 7 H, H(1''), $J = 108.0$).



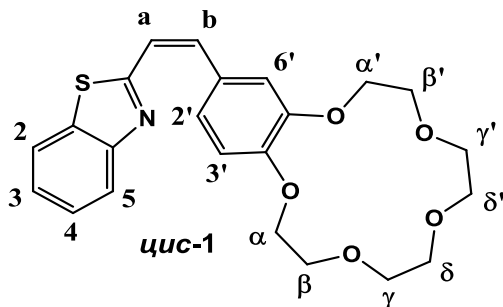
Лиганд (*транс*-КГФЭ1). $C(\text{КГФЭ1}) = 3.9 \cdot 10^{-4}$ М.

^1H NMR ($\text{D}_2\text{O} - \text{CD}_3\text{CN}$ 1:1, 25°C , δ [м.д.], J [Гц]): 4.09 (м, 4 H, H(δ , δ')), 4.14 (м, 4 H, H(γ , γ')), 4.31 (м, 4 H, H(β , β')), 4.59 (м, 2 H, H(α')), 4.63 (м, 2 H, H(α)), 7.44 (д, 1 H, H(3')), $^3J = 8.24$), 7.69 (д, 1 H, H(2')), $^3J = 8.36$), 7.74 (с, 1 H, H(6')), 7.81 (д, 1 H, H(b)), $^3J = 16.25$), 7.88 (т, 1

H, H(3), $^3J=7.55$), 7.97 – 8.00 (м, 2 H, H(a, 4)), 8.37 (д, 1 H, H(2), $^3J=8.01$), 8.42 (д, 1 H, H(5), $^3J=7.56$).

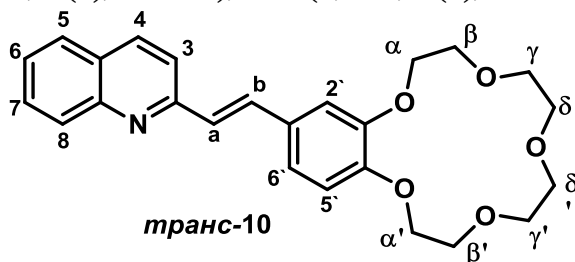
Лиганд (транс- КГФЭ1)-в присутствии HP-β-CD, C(КГФЭ1) = $3.9 \cdot 10^{-4}$ М, C(HP-β-CD) = $1 \cdot 10^{-2}$ М.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 1.17 (с, 21 H, H(9'')), 3.50 – 3.70 (м, 14 H, H(7'', 4'')), 3.70 – 3.95 (м, 28 H, H(2'', 5'', 6'', 3'')), 3.95 – 4.05 (м, 1H, H(8'')), 4.27 (м, 2H, H(α')), 4.33 (м, 2H, H(α)), 5.16 (д, 1 H, H(1'')), $^3J = 96.0$), 7.17 (д, 1 H, H(3'), $^3J = 8.24$), 7.32 (с, 1 H, H(6')), 7.37 – 7.40 (м, 2 H, H(2', b)), 7.53 – 7.58 (м, 2 H, H(a, 3)), 7.64 (т, 1 H, H(4), $^3J=7.1$), 8.00 (л, 1 H, H(2), $^3J=8.14$), 8.04 (д, 1 H, H(5), $^3J=8.24$).

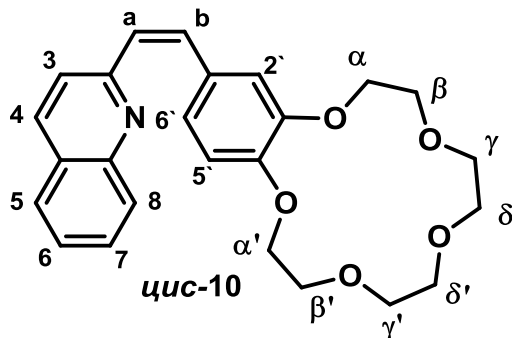


Лиганд (цис-КГФЭ1)-в присутствии HP-β-CD, C(2) = $3.9 \cdot 10^{-4}$ М, C(HP-β-CD) = $1 \cdot 10^{-2}$ М.

^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 1.16 (с, 21 H, H(9'')), 3.45 – 3.65 (м, 14 H, H(7'', 4'')), 3.65 – 3.95 (м, 28 H, H(2'', 3'', 5'', 6'')), 3.95 – 4.10 (м, 7 H, H(8'')), 4.18 (м, 2H, H(α')), 4.29 (м, 2H, H(α)), 5.16 (д, 1 H, H(1'')), $^3J = 102.04$), 7.00 (д, 1 H, H(b), $^3J = 11.9$), 7.07 (с, 1 H, H(6')), 7.10 – 7.14 (м, 2 H, H(2', 3')), 7.34 (д, 1H, H(a), $^3J=11.9$), 7.57 (т, 1 H, H(3), $^3J=7.1$), 7.65 (т, 1 H, H(4), $^3J=7.78$), 7.85 (д, 1 H, H(2), $^3J=7.79$), 8.05 (д, 1 H, H(5), $^3J=7.78$).



Лиганд КГФЭ10-в присутствии HP-β-CD, C(транс- КГФЭ10) = $3.0 \cdot 10^{-4}$ М, C(HP-β-CD) = $1 \cdot 10^{-2}$ М. ^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 1.17 (с, 21 H, H(9'')), 3.50 – 3.70 (м, 14 H, H(7'', 4'')), 3.70 – 3.95 (м, 28 H, H(2'', 5'', 6'', 3'')), 3.95 – 4.05 (м, 1H, H(8'')), 4.27 (м, 2H, H(α')), 4.33 (м, 2H, H(α)), 5.16 (д, 1 H, H(1'')), $^3J = 96.0$), 7.16 (д, 1 H, H(5'), $^3J = 8.24$), 7.36 (д, 1 H, H(b), $^3J = 15.11$), 7.37 (с, 1 H, H(2')), 7.41 (д, 1H, H(6'), $^3J = 7.78$), 7.67 (т, 1 H, H(6), $^3J = 8.01$), 7.70 (д, 1 H, H(a), $^3J=16.48$), 7.87 (т, 1 H, H(7), $^3J=7.33$), 7.94 (д, 1 H, H(3), $^3J=7.78$), 7.98 (д, 1 H, H(5), $^3J=8.24$), 8.13 (д, 1 H, H(8), $^3J=8.70$), 8.39 (д, 1 H, H(4), $^3J=8.70$).



Лиганд КГФЭ10-в присутствии HP-β-CD после облучения светом с $\lambda=365$ нм, C(цис-КГФЭ10) = $3.0 \cdot 10^{-4}$ М, C(HP-β-CD) = $1 \cdot 10^{-2}$ М. ^1H NMR (D_2O , 25°C, δ [м.д.], J [Гц]): 1.16 (с, 21 H, H(9'')), 3.45 – 3.65 (м, 14 H, H(7'', 4'')), 3.65 – 3.95 (м, 28 H, H(2'', 3'', 5'', 6'')), 3.95 – 4.10 (м, 7 H, H(8'')), 4.18 (м, 2H, H(α')), 4.29 (м, 2H, H(α)), 5.16 (д, 1 H, H(1'')), $^3J = 102.04$), 6.86 (д, 2 H, H(5'), H(b), $^3J = 11.90$), 6.89 (д, 1 H, H(6'), $^3J = 7.32$), 6.90 (с, 1 H, H(2')), 7.07

(д, 1H, H(a), $^3J=11.30$), 7.43 (д, 1H, H(3), $^3J=8.70$), 7.70 (т, 1H, H(6), $^3J=7.78$), 7.88 (т, 1H, H(7), $^3J=7.56$), 7.94 (д, 1H, H(5), $^3J=8.24$), 8.07 (д, 1H, H(8), $^3J=8.69$), 8.15 (д, 1H, H(4), $^3J=8.70$), 8.38 (д, 1H, H(4), $^3J=8.24$).

2.11. Радиоизотопный метод изучения экстракции катионов

Эксперименты по экстракции жидкость-жидкость проводились при 22 ± 1 °C в пробирках для микроцентрифугирования (2 см³) путем механического встряхивания водной (0.5 см³) и органической (0.5 см³) фазы в течение 30 минут (8 часов для ^{60}Co), что было достаточно для установления равновесия. В качестве органических растворителей при изучении экстракции краунсодержащими соединениями использованы хлороформ, 1,2-дихлорэтан и нитробензол. Концентрация лигандов в органической фазе составляла $2.5\cdot 10^{-4} \dots 5\cdot 10^{-3}$ М. Пикраты, перхлораты и нитраты металлов находились в водной фазе. Значение pH водной фазы поддерживалось в диапазоне 5.5-6.5 с помощью MES/NaOH буфера. Все образцы после экстракции центрифугировались, после чего концентрация катионов металлов как в органической, так и в водной фазе определялась путем измерения γ -излучения ^{110m}Ag , ^{64}Cu , ^{60}Co , ^{65}Zn и ^{203}Hg на γ -сцинтилляционном счетчике Cobra II, Canberra-Packard с сцинтилляционным детектором NaI(Tl).

В качестве экспериментальных параметров процесса экстракции были определены коэффициент распределения D_M (отношение концентраций катионов металлов в органической $C_{M(\text{орг})}$ и водной $C_{M(\text{в})}$ фазе) или процент экстрагируемости $E\%$:

$$D_M = C_{M(\text{орг})}/C_{M(\text{в})};$$

$$E[\%] = 100 \cdot D_M / (D_M + 1)$$

2.12. Спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование двухцепочечной ДНК.

ДНК тимуса теленка (Sigma, St. Louis, MO, USA) (I типа; полимеризованная натриевая соль) была использована без дополнительной очистки. ДНК растворяли в $1\cdot 10^{-2}$ М натрий-фосфатном буфере ($6.0\cdot 10^{-3}$ М Na_2HPO_4 , $2.0\cdot 10^{-3}$ М NaH_2PO_4 , $1.0\cdot 10^{-3}$ М Na_2EDTA ; общая концентрация Na^+ составляла $16.0\cdot 10^{-3}$ М; pH = 7.0) до получения концентрации 1–2 мг мл⁻¹ и оставляли при 4 °C на ночь, далее помещали в ультразвуковую баню на 10 мин., полученный раствор фильтровали через PVDF мембранный фильтр (размер пор 0.45 мкм) для удаления осадка. Точные концентрации раствора ДНК были определены путем измерения поглощения раствора ДНК в натрий-фосфатном буфере, полученного при разбавлении исходного раствора ДНК (1:20), учитывая, что $\epsilon_{260} = 12824 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$ пар оснований (п.о.). Во избежание разбавления исходного раствора титруемого красителя,

раствор титранта дц-ДНК с $C_{\text{ДНК}} = 1\text{--}2$ мМ п. о. (приблизительно $1\text{--}2$ мг мл⁻¹) содержал анализируемый краситель с такой же концентрацией, как и титруемый краситель. Аликвоты (2.00 мл) титруемого красителя в натрий-фосфатном буфере помещали в кварцевые кюветы и титровали раствором титранта с шагом 0.5-2 эквивалента. Титрование заканчивали, если не наблюдались изменения в спектре поглощения при добавлении шести эквивалентов титранта. Каждое титрования повторяли три раза для проверки воспроизводимости.

При спектрофлуориметрическом титровании использовали раствор красителя с концентрацией $c_L = 1 \cdot 10^{-5}$ М. Длина волны возбуждения флуоресценции совпадала со значением длины волны изобестической точки, найденной из данных спектрофотометрического титрования.

2.13. Вискозиметрическое титрование.

Аликвоты ($1 \cdot 10^{-5}$ л) раствора анализируемого лиганда в натрий-фосфатном буфере добавляли к раствору дц-ДНК $c = 1 \cdot 10^{-3}$ М п. о. в натрий-фосфатном буфере до достижения соотношения концентрации лиганда/пар оснований от 0 до 0.2. Время истекания измеряли после уравнивания в течение 5 мин. Для каждого образца время истекания измеряли три раза и рассчитывали среднее значение. В качестве стандартов использовали бромид этидия и Hoechst 33258. Значение вязкости раствора дц-ДНК рассчитывали согласно формуле:

$$\eta = (t_L - t_0) / t_0,$$

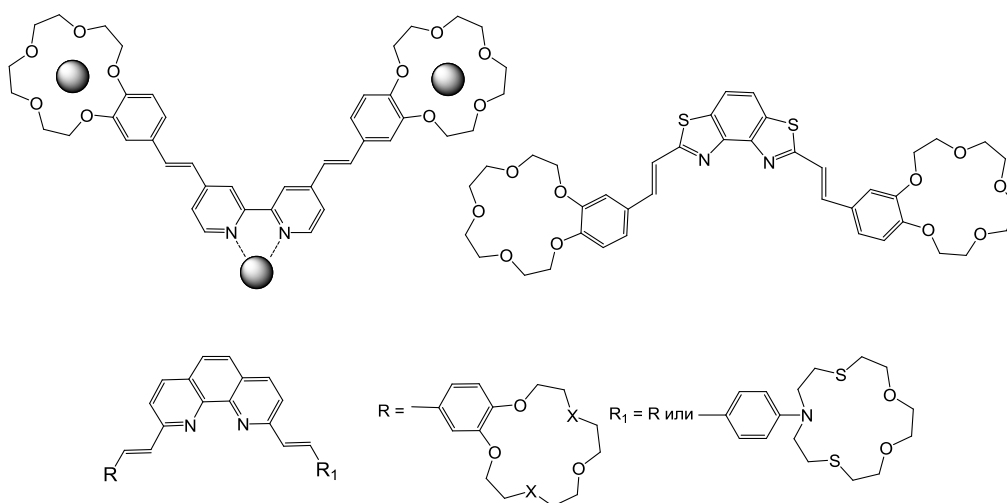
где t_L – время истекания анализируемого раствора (дц-ДНК с красителем или без красителя), а t_0 - время истекания буферного раствора.

Обсуждение результатов.

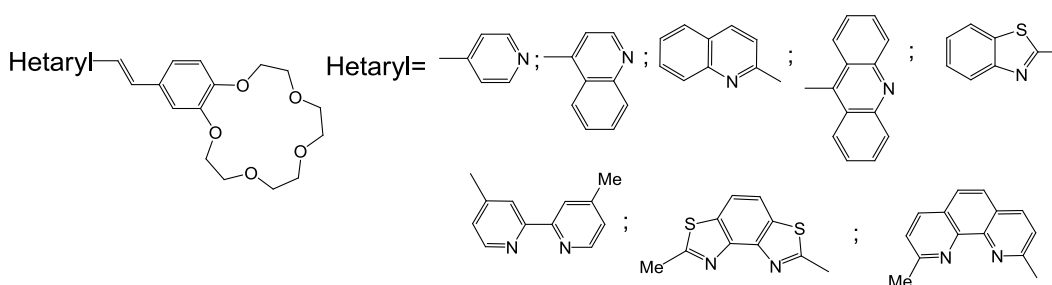
В настоящей диссертационной работе были проведены исследования двух типов бисстириловых производных: бисстильбеновых соединений на основе бензобис(тиазола), бипиридина и фенантролина и бисстириловых производных на основе пиридина и бипиридина.

Первый тип соединений представляет собой нейтральные молекулы, содержащие в своем составе одну или две двойные C=C связи.

Бисстильбеновые производные:



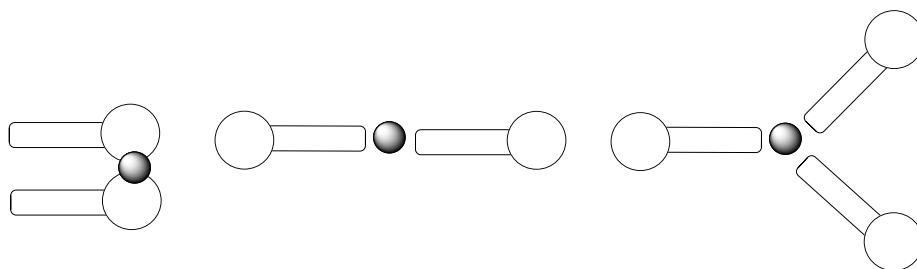
Моностильбеновые производные:



Для создания супрамолекулярных ансамблей широко используются лиганды с азотсодержащими гетероциклическими фрагментами, простейшими из которых являются производные пиридинов [163, 164]. В основе построения таких супрамолекулярных систем лежит способность атома азота гетероциклического соединения образовывать прочные координационные связи с катионами металлов [165-168]. Введение в состав подобных лигандов краун-эфирных фрагментов делает их дитопными или политопными, что расширяет возможности создания на их основе супрамолекулярных систем.

Дополнительные перспективы открываются, если дитопный лиганд является фотохромной молекулой. При связывании катионов металлов ионофорным фрагментом фотохромной молекулы должны измениться ее фотохимические характеристики. Кроме того, введение ионофорного фрагмента в фотохромную систему приводит к образованию оптических сенсоров на катионы металлов. Изменения в структуре подобных лигандов в результате фототрансформации фотохромной части молекулы могут оказать существенное влияние на комплексообразующие свойства системы. Полифункциональные фотохромные краунсодержащие лиганды и супрамолекулярные ансамбли на их основе находят применение в мониторинге окружающей среды, медицине и химическом анализе, при создании материалов для фотоники, оптоэлектроники и электрохимического анализа [169-175].

В данной работе выбор гетероциклической части обусловлен тем, что гетероциклические фрагменты являются хорошими комплексодами для катионов тяжелых и переходных металлов. В сочетании с краун-эфирным фрагментом данные гетероциклические производные образуют политопные рецепторы. Одновременная координация одинаковых или различных катионов металлов по нескольким координационным центрам ведет к образованию супрамолекулярных комплексов различной архитектуры (инклюзивные комплексы, сэндвичевые комплексы, комплексы-«клетки»). Исследование политопного комплексообразования является сложной и малоразработанной в литературе задачей.

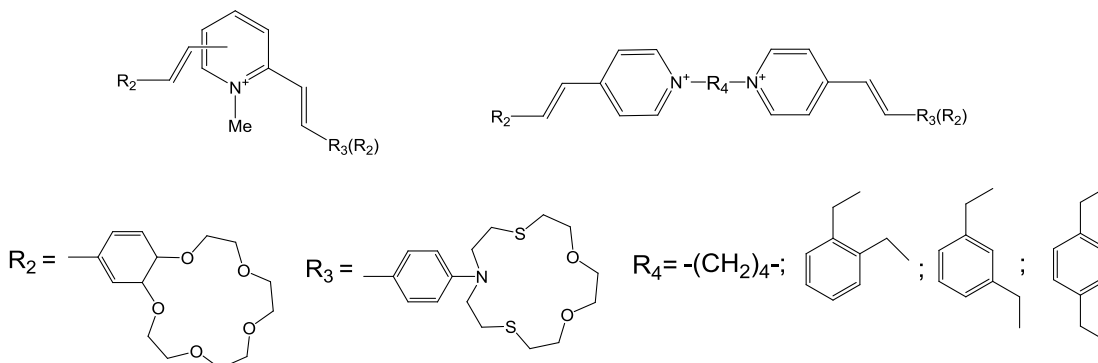


В качестве модельных соединений исследовались моностириловые производные пиридина, хинолина, акридина, бензобис(тиазола), бипиридина и фенантролина.

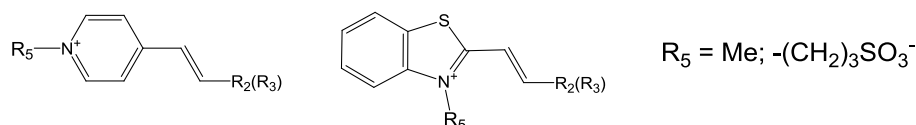
Второй тип соединений представляет собой соли положительно заряженных бисстириловых красителей, в которых два винильных фрагмента располагаются в одном ядре пиридина, либо в двух разных ядрах пиридина. В последнем типе красителей два ядра пиридина соединялись между собой либо алкильным спейсером, либо изомерными ксилиленовыми мостиками. Следовательно, на выбранных для исследований соединениях можно проследить различие во взаимном влиянии стирильных фрагментов, расположенных в одном или в двух гетероциклических фрагментах. Для анализа фотоиндуцированных процессов и комплексообразования также использовались данные,

полученные при изучении соответствующих моностириловых аналогов. Следует также отметить, что в рассмотренных бисстириловых и стиритовых красителях координация катионов металлов возможна только по краун-эфирным фрагментам.

Бисстириловые красители:



Моностириловые красители:



В качестве ионофорной части в двух типах рассмотренных красителей были использованы краун-соединения, содержащие различную комбинацию O, N, S – гетероатомов. Вариация состава и размера ионофорной части позволяет существенным образом влиять на селективность процесса комплексообразования.

Бисстириловые производные различной структуры были исследованы с целью определения состава, устойчивости и структуры комплексов, определения влияния комплексообразования на оптические характеристики красителей, выявления фотофизических процессов, подверженных влиянию комплексообразования. Также исследована фотохимическая трансформация свободных красителей и их комплексов. Совокупность проведенных исследований позволила сделать надежные выводы о том, как супрамолекулярное комплексообразование в стиритовых производных влияет на их оптические и фотохромные характеристики.

В работе использовались следующие методы исследования:

УФ-спектроскопия - для анализа протекания фотореакций, для определения констант комплексообразования, для определения квантовых выходов фотореакций;

1D и 2D ЯМР-спектроскопия, включая методики COSY, HMQC, HMBC, NOESY, ROESY, DOSY - для доказательства структуры красителей и продуктов их фототрансформации, для изучения состава и структуры комплексов красителей;

ВЭЖХ - для анализа и выделения продуктов фотореакций;

Исследования флуоресценции красителей и их комплексов - для изучения оптического отклика на связывание с катионами металлов;

Исследования с использованием метода времяразрешенной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии – для изучения путей релаксации возбужденных состояний молекул и их комплексов;

Рентгеноструктурные исследования – для установления структуры красителей и их комплексов в твердом состоянии.

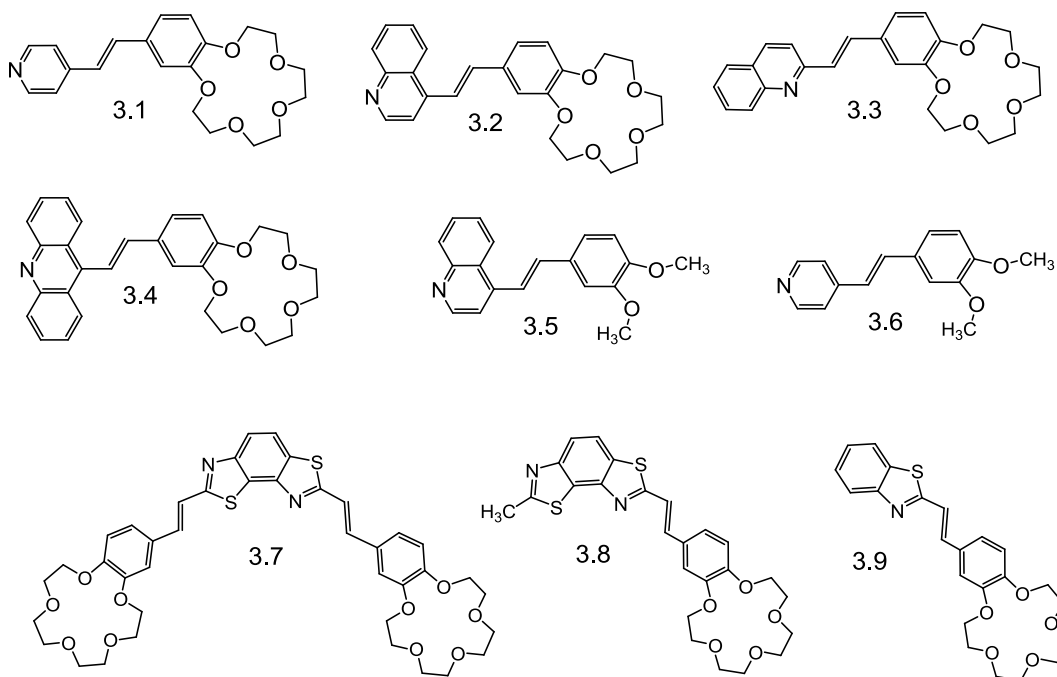
Глава 3. Супрамолекулярные комплексы краунсодержащих гетарилфенилэтенон.

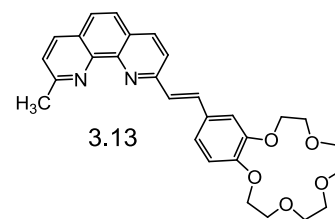
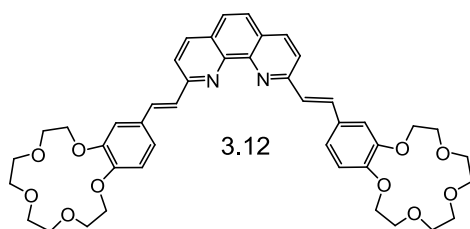
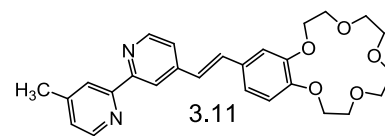
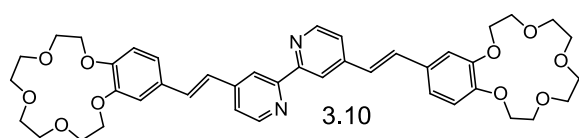
3.1. Объекты и методы исследования.

В данной главе приводятся результаты экспериментального изучения закономерностей самоорганизации супрамолекулярных ансамблей краунсодержащих гетарилфенилэтенон в присутствии катионов металлов, определения стехиометрии и термодинамических характеристик комплексов, исследования их спектрально-люминесцентных, фотофизических свойств в зависимости от строения лигандов и природы катионов металлов, изучения влияния структуры комплексов на фотохимические превращения.

Объектами настоящего исследования являются моно- и бискраунсодержащие гетарилфенилэтены (КГФЭ), структурные формулы которых приведены на схеме 3.1. В соединениях **3.1** - **3.6** гетарильные фрагменты содержат по одному атому азота в различающихся по размеру циклах, тогда как в соединениях **3.7** – **3.13** содержится по два атома азота в составе либо гибкого бипиридинового фрагмента, либо фенантролинового или бензобистиазольного фрагмента с жесткой структурой. Все соединения, кроме **3.5** и **3.6** содержат также по одному или по два фрагмента бензо-15-краун-5-эфира.

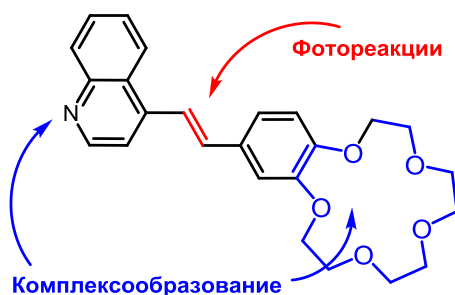
Схема 3.1.





Молекулы КГФЭ обладают рядом особенностей: а) они содержат два или более мест для связывания катионов металлов - краун-эфирный цикл, способный координировать катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, и гетероциклическое основание, атом азота которого способен взаимодействовать с тяжелыми и переходными металлами; б) при облучении растворов КГФЭ возможно протекание фотохимических реакций *E,Z*-фотоизомеризации, электроциклической реакции и реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в) хромофорная и ионофорная части молекулы сопряжены друг с другом, поэтому присутствие катионов металлов оказывает существенное влияние на протекание фототрансформаций (схема 3.2).

Схема 3.2.



3.2. Строение гетарилфенилэтенов.

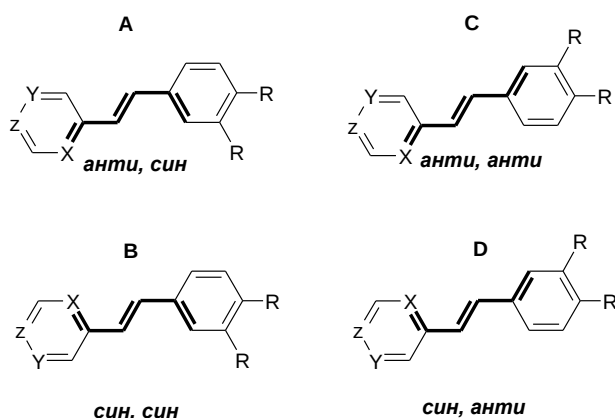
3.2.1. Конформационный анализ гетарилфенилэтенов 3.1-3.6 на основе двумерных спектров ЯМР ^1H .

Как следует из величин констант спин-спинового взаимодействия ($J = 15.8\text{--}16.3$ Гц) для олефиновых протонов, КГФЭ **3.1-3.6** имеют структуру *E*-изомеров. Полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР было проведено с использованием COSY спектроскопии. Расположение фрагментов структуры друг относительно друга определялось из данных NOESY спектроскопии.

Синтезированные соединения могут существовать в виде нескольких конформеров. Так, из-за вращения гетероциклического остатка молекулы гетарилфенилэтена по связи С–С могут существовать 2 конформера – А (*анти, син*) и В (*син, син*) (схема 3.3.).

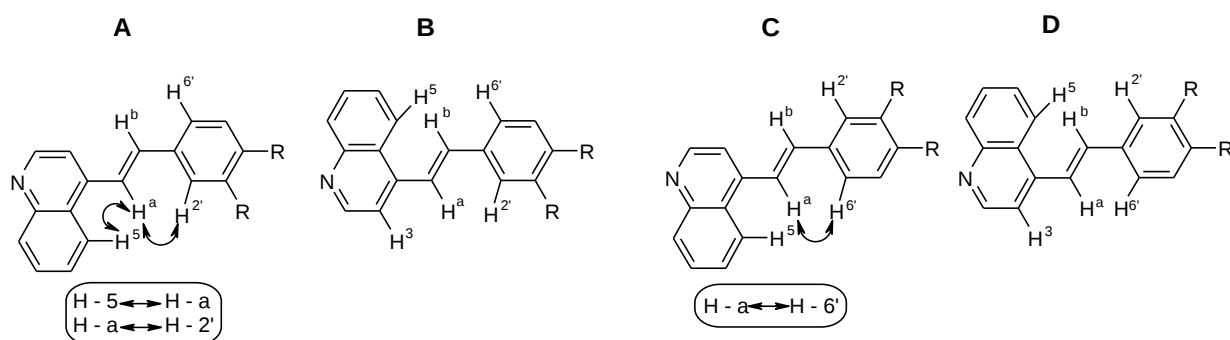
В результате вращения по второй одинарной связи С–С для конформера А возможно также существование конформера С (*анти, анти*), а для конформера В - конформера D (*син, анти*). Таким образом, для рассматриваемых гетарилфенилэтенон можно представить одновременное существование четырех конформеров А–D (схема 3.3.).

Схема 3.3



Для производных 4-стирилхинолинов 3.2 и 3.5 в конформерах В и D существуют очевидные стерические ограничения в расположении протонов Н-5 и Н-в, что делает эти конформеры неустойчивыми (схема 3.4). Действительно, по данным спектроскопии ЯМР КГФЭ 3.2 и 3.5 в растворе CD₃CN существуют в виде смеси конформеров А и С, поскольку в NOESY-спектрах обоих соединений наблюдаются интенсивные кросс-пики пар взаимодействующих протонов данных конформеров (рисунок 3.1).

Схема 3.4.



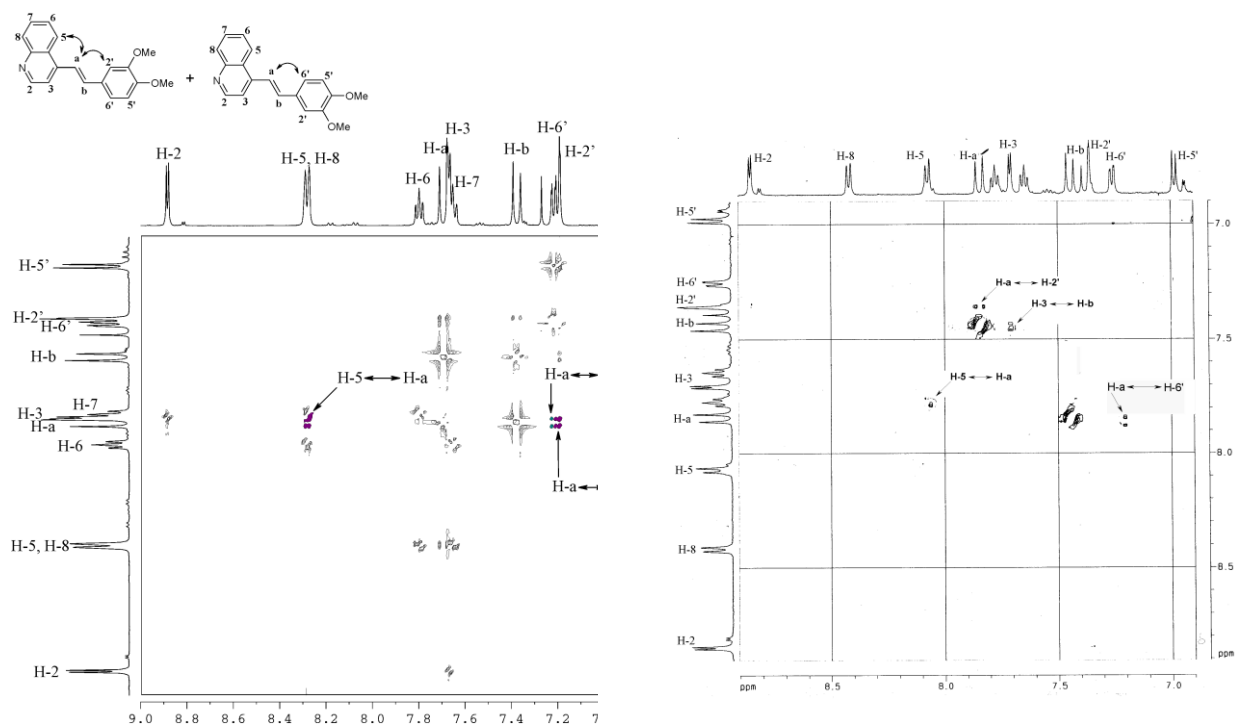
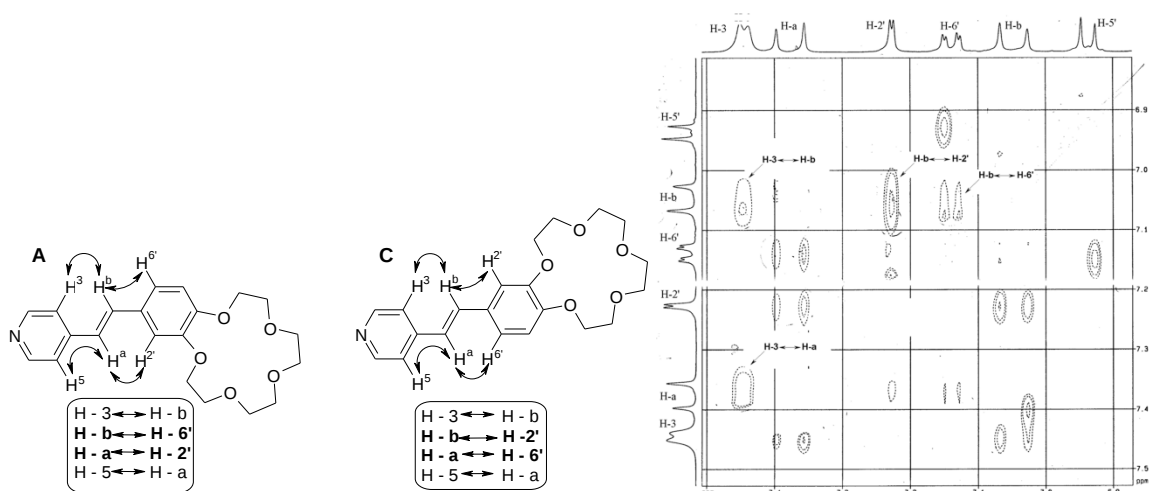


Рисунок 3.1. Спектр ЯМР ^1H - ^1H NOESY (CD_3CN) ГФЭ **3.5** (слева), КГФЭ **3.2** (справа).

Одновременное существование *анти*, *син*- и *анти*, *анти*-конформеров объясняется тем, что для всех рассмотренных соединений переход этих конформеров друг в друга не приводит к возникновению пространственных затруднений.

Для КГФЭ **3.1** теоретически возможно существование двух конформеров **A** (*син*-) и **C** (*анти*-). Данные ЯМР свидетельствуют о присутствии в растворе обоих конформеров (схема 3.5).

Схема 3.5.



Спектр ЯМР ^1H - ^1H NOESY (CD_3CN)
КГФЭ **3.1**.

3.2.2. Рентгеноструктурный анализ гетарилфенилэтенев.

Строение двух кристаллографически независимых молекул А и Б краунсодержащего 2-стирилхинолина **3.3** показано на рисунке 3.2.

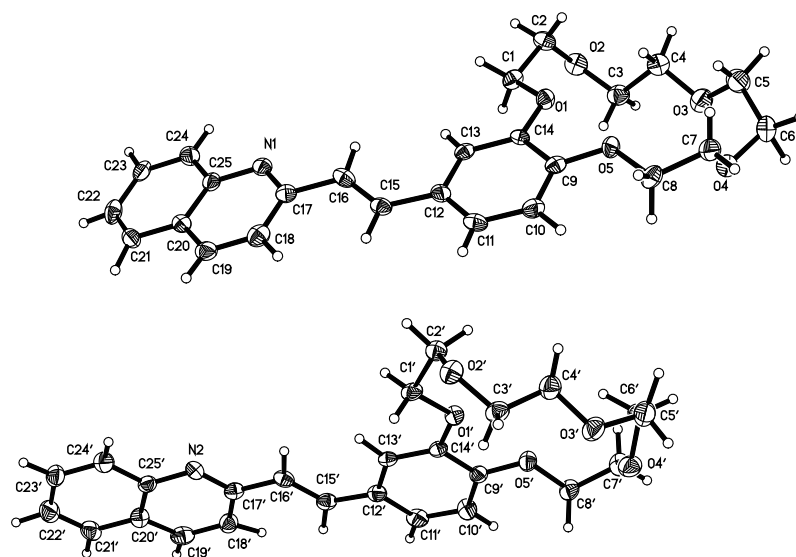


Рисунок 3.2. Строение двух независимых молекул А (вверху) и Б (внизу) КГФЭ **3.3** и нумерация атомов в них.

Молекулы А и Б имеют сходную геометрию сопряженного фрагмента. Обе они несколько скручены относительно центральной этиленовой связи. Двугранные углы между плоскостями хинолинового цикла и этиленового фрагмента [C(12)–C(15)–C(16)–C(17)] в А (Б), а также между плоскостью последнего фрагмента и плоскостью бензольного кольца (C(9)...C(14)) составляют 14.3° (12.8°) и 10.5° (5.9°). При этом хинолиновая и бензольная системы повернуты в одну и ту же сторону, т. к. двугранный угол между их плоскостями меньше каждого из приведенных углов (4.9° в А и 7.3° в Б).

Двойная связь этиленового фрагмента C(15)–C(16) существенно локализована (1.328(6) Å в А и 1.334(6) Å в Б). Длины одинарных связей C(12)–C(15) и C(16)–C(17) составляют 1.465(6) и 1.485(6) Å в А, 1.472(6) и 1.481(6) Å в Б. В этих молекулах, также как и в молекуле **3.5**, фрагмент бензольного кольца бензокраун-эфирной системы C(9)–C(14)–C(13)–C(12) обнаруживает некоторое чередование связей (1.420(5), 1.388(6), 1.408(6) Å в А и 1.416(50), 1.383(6), 1.416(6) Å в Б, соответственно). Во второй половине этого бензольного кольца длины связей в пределах экспериментальной ошибки выравнены [1.394(6), 1.397(6), 1.387(6) Å в А и 1.390(6), 1.387(6), 1.399(6) Å в Б].

Строение молекулы **3.5** и нумерация атомов в ней показаны на рисунке 3.3. Молекула обнаруживает заметные торсионные искажения. Двугранные углы между плоскостями хинолинового цикла и этиленового фрагмента (C(3)–C(10)–C(11)–C(12)), а также между плоскостью этиленового фрагмента и плоскостью бензольного кольца (C(12)...C(17)) составляют 15.6 и 16.6°. При этом хинолиновая и бензольная системы повернуты в одну и ту же сторону; двугранный угол между их плоскостями составляет всего лишь 1.4°.

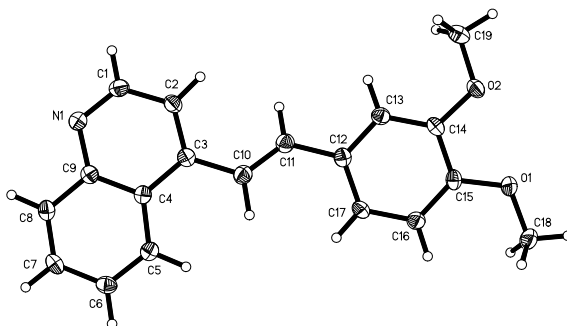


Рисунок 3.3. Строение и нумерация атомов молекулы **3.5**. Тепловые эллипсоиды изображены с 50% вероятностью.

Двойная связь C(10)–C(11) существенно локализована (1.334(2) Å), длины одинарных связей этиленового фрагмента C(3)–C(10) и C(11)–C(12) составляют 1.462(2) и 1.471(2), соответственно. Во фрагменте C(12)–C(13)–C(14)–C(15) диметоксизамещенного бензольного кольца наблюдается отчетливое чередование связей: соответствующие длины связей составляют 1.401(2), 1.380(2), 1.407(2) Å. В то же время во второй половине этого кольца C(15)–C(16)–C(17)–C(12) эффект нарушения равенства длин связей не обнаруживается на фоне их стандартных отклонений (1.385(2), 1.392(2), 1.390(2)). По-видимому, эти геометрические особенности обусловлены эффектом сопряжения неподеленных электронных пар атомов кислорода (НЭП), находящихся на *p*-орбиталях с π -системой бензольного кольца. На это указывают и другие особенности строения молекулы. Валентные углы при атомах кислорода (117.4 и 117.0°) соответствуют sp^2 -гибридному состоянию атомов кислорода, а торсионные углы типа C_{Me}–O–C_{Ar}–C_{Ar} при атомах O(1) и O(2), соответственно равные –173.8 и –3.0°, – параллельной ориентации рассматриваемых орбиталей.

Два экзоциклических угла O–C–C (O(1)–C(15)–C(16) и O(2)–C(14)–C(13)) увеличены до 125.3(1) и 125.0(1)°, тогда как два других (O(1)–C(15)–C(14) и O(2)–C(14)–C(15)) уменьшены до 115.5(1) и 115.3(1)°, соответственно. Характер искажения этих углов противоречит тому, которое следовало бы ожидать при стерическом отталкивании атомов кислорода, расстояние между которыми (2.58 Å) короче удвоенного ван-дер-ваальсова

радиуса (~ 2.8 Å). По-видимому, в данном случае геометрия фрагментов определяется электронными эффектами, связанными с сопряжением НЭП атомов кислорода с π -системой бензольного кольца.

Деформация бензольного кольца, аналогичная наблюдавшейся для молекулы **3.3**, найдена и в этой молекуле. Действительно, внутренние валентные углы макроцикла типа O–C_{Ar}–C_{Ar} уменьшены до 114.7(3) и 115.3(3)° в А, 114.7(3) и 115.0(4)° в Б, а внешние валентные углы при атомах C(14) и C(9) увеличены до 125.3(3) и 125.8(4)° в А, 125.5(3) и 125.0(4)° в Б, при том, что расстояние между атомами кислорода O(1) и O(5) 2.58 (2.57) Å также короче удвоенного ван-дер-Ваальсова радиуса (~ 2.8 Å). Этот эффект не может быть следствием стягивающего действия циклической системы, так как он в равной степени свойственен как молекуле **3.5**, где отсутствует макроциклическая система, так и молекулам **3.3**. Более того, он всегда наблюдается для бензокраун-эфирных систем [176–180] в тех случаях, когда оба атома кислорода имеют геометрию, благоприятную для сопряжения их НЭП, находящихся на *p*-орбиталях, с π -системой бензольного кольца. Отметим, что и в молекулах **3.3** углы при атомах кислорода, связанных с бензольным кольцом [114.8(3) (115.4(4)) и 116.8(3) (117.6(3)°], достаточно близки к значениям, соответствующим *sp*²-гибридному состоянию этих атомов. Торсионные углы C(1)–O(1)–C(14)–C(13) и C(8)–O(5)–C(9)–C(10), равные -8.0° (-5.4°) и 1.5° (5.9°), близки к идеальному значению.

Две независимые молекулы обнаруживают существенные геометрические различия в области краун-эфирных фрагментов, что отражает факт их высокой конформационной подвижности.

Вид кристаллических упаковок соединений дает представление о том, как может быть организован надмолекулярный ассоциат, построенный из молекул данного сорта в растворе, хотя эта организация не будет столь же строгой и жесткой, как в кристалле. Упаковка молекул **3.5** в кристалле показана на рисунке 3.4.

Молекулы образуют параллельные centrosymmetrichные димеры (сэндвичи), которые упакованы по паркетному типу. Такой вид упаковки является одним из типичных (тип с) для сопряженных молекул по известной классификации [177]. Средние плоскости молекул строго параллельны и расстояние между ними, равное 3.41 Å, типично для стэкинг-взаимодействующих сопряженных систем (от 3.3 до 3.8 Å) [178]. Расстояния C(10B)...C(11A) и C(11B)...C(10A) равны 3.615 Å, а сами этиленовые связи расположены параллельно. Такое взаимное расположение двух молекул благоприятно для осуществления в них фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием только centrosymmetrichного изомера циклобутана.

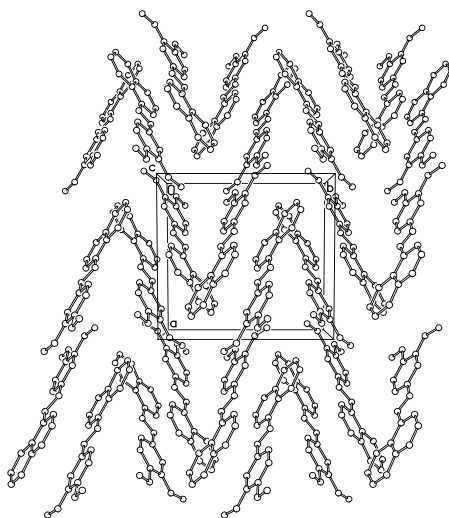


Рисунок 3.4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3.5**.

Однако в твердом состоянии протеканию этой реакции препятствует жесткое кристаллическое окружение димеров.

В упаковке молекул **3.5** гидрофобные и гидрофильные области разделены, что всегда наблюдается в кристаллических упаковках краунсодержащих стироловых красителей и бензокраун-эфиров [176-180].

Кристаллическая упаковка соединения **3.3** показана на рисунке 3.5.

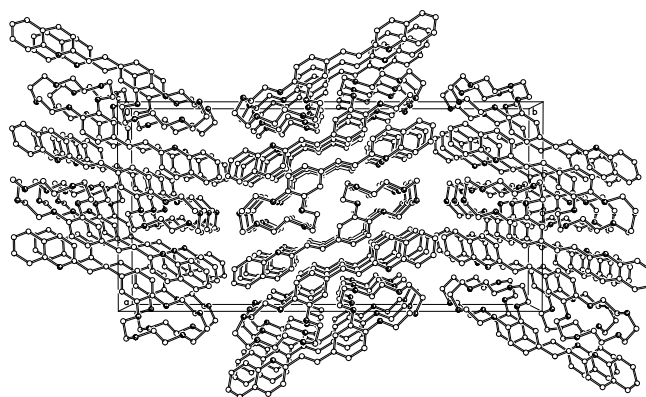


Рисунок 3.5. Кристаллическая упаковка молекул **3.3**; вид вдоль оси *c*.

Гидрофильные слои, построенные из краун-эфирных фрагментов и перпендикулярные оси *a* кристалла, чередуются со слоями сопряженных фрагментов. Последние образуют лестнично-паркетную упаковку в пределах слоя. В «лестнице» чередуются молекулы А и Б, расположенные почти перпендикулярно друг к другу. Молекулы типа А, равно как и молекулы типа Б, объединены между собой трансляцией вдоль оси *c* кристалла. Этот лестничный ассоциат обрамлен с двух сторон краун-эфирными фрагментами. В таком супрамолекулярном ассоциате нельзя ожидать осуществления фотохимической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения.

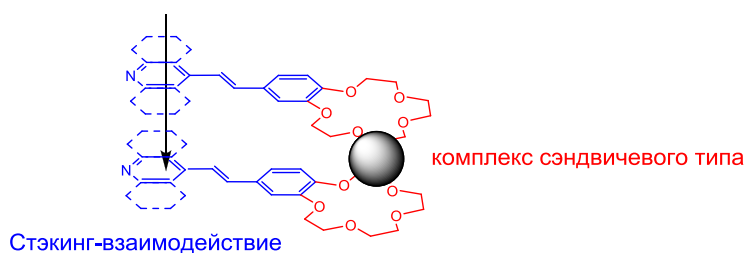
3.3. Комплексообразование КГФЭ с катионами металлов и дикарбоновыми кислотами.

3.3.1. Катиониндуцированная агрегация краунсодержащих гетарилфенилэтенов.

Агрегаты органических красителей подробно рассмотрены в литературе благодаря их широкому применению в качестве фотосенсибилизаторов [181], органических полупроводников [182], материалов для нелинейной оптики [184, 185], при изучении фотоиндуцированных процессов в биологии [183]. Агрегация красителей часто наблюдается в их концентрированных растворах, при адсорбции красителей на различных поверхностях [181, 184-189]. Образование агрегатов существенно зависит от молекулярной структуры красителей, растворителя, температуры и обычно сопровождается изменением спектров поглощения и флуоресценции, поскольку фотофизические свойства агрегатов отличны от свойств составляющих их мономеров [190, 191].

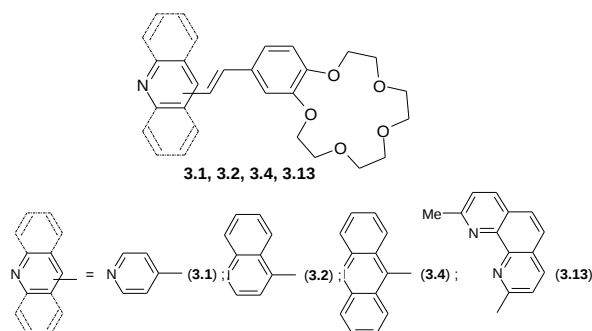
В данном разделе представлены результаты изучения катиониндуцированного образования агрегатов краунсодержащих гетарилфенилэтенов в ацетонитриле методами УФ-спектроскопии, флуоресценции (стационарной и с временным разрешением). Мы рассматриваем два вида нековалентных взаимодействий, обеспечивающих образование димеров со стопочным расположением молекул – сэндвичевое комплексообразование катионов большого диаметра с краун-эфирами и стекинг-взаимодействие между двумя близкорасположенными сопряженными системами (Схема 3.6).

Схема 3.6.



Для выяснения роли стекинг-взаимодействия при образовании агрегатов мы варьировали гетероциклический остаток в молекуле гетарилфенилэтена от пиридина до фенантролина (Схема 3.7). Эффект сэндвичевого комплексообразования на образование димеров был сравнен с эффектом инклюзивного комплексообразования с катионами магния.

Схема 3.7.



Свободные лиганды демонстрируют наличие интенсивной полосы поглощения с максимумами в диапазоне 330-360 нм. Увеличение размера гетероциклического остатка сопровождается батохромным сдвигом ДПП благодаря возрастанию дипольного момента хромофора. Добавление $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.13** в ацетонитриле вызывает гипсохромный сдвиг ДПП (рисунок 3.6). Взаимодействие положительно заряженного иона металла с гетероатомами краун-эфирного фрагмента лигандов **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.13** в значительной степени нейтрализует электродонорную функцию атомов кислорода, непосредственно связанных с хромофорной частью молекулы. В связи с этим при электронном возбуждении хромофора внутримолекулярный перенос заряда с донорной части на акцепторную затруднен. Дестабилизация возбужденного состояния при комплексообразовании приводит к гипсохромному сдвигу максимума ДПП хромофора.

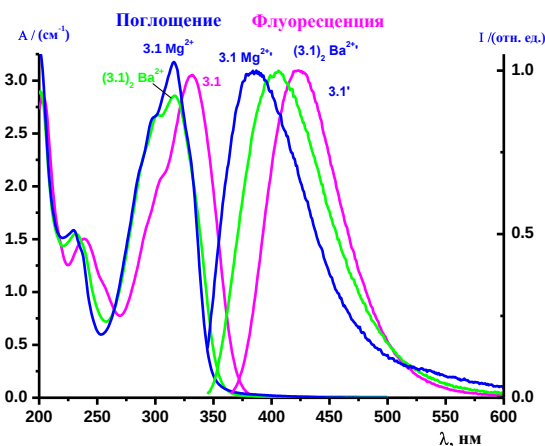
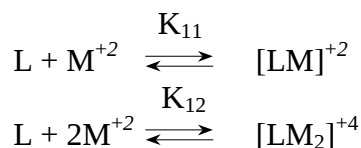


Рисунок 3.6. Спектры поглощения и флуоресценции КГФЭ **3.1** ($C_{3.1} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и его комплексов с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ состава 1:1 ($C_{\text{Mg}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) – $3.1 \cdot \text{Mg}^{2+}$ и с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ состава 2:1 ($C_{\text{Ba}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) – $(3.1)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$; MeCN, $T = 293$ К.

Известно, что для катионов бария характерно образование комплексов сэндвичевого типа с бензо-15 краун-5-эфиром, поскольку размер катиона бария превышает размер полости краун-эфира, тогда как катионы магния по размеру идеально подходят к полости краун-эфира и образуют инклюзивные комплексы [192, 193]. Для определения констант устойчивости комплексов красителей **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.13** с катионами магния и бария использовался метод спектрофотометрического титрования. В раствор с известной

концентрацией красителя последовательно добавляли определенные количества перхлората металла, снимая после каждой добавки спектры поглощения. Константы устойчивости комплексов определяли, анализируя полученные данные спектрофотометрического титрования с помощью программы HYPERQUAD [194]. При расчете учитывалась возможность образования комплексов состава LM и L₂M:



Обработка данных спектрофотометрического титрования показала образование прочных комплексов L₂·Ba²⁺ и L·Mg²⁺ для всех изученных лигандов (таблица 3.1). Также было установлено, что при более чем 200-кратном избытке перхлората магния в растворе лиганда **3.2** в заметном количестве начинает появляться второй комплекс, спектр поглощения которого сдвинут батохромно относительно спектра свободного лиганда. Мы связали данные спектральные изменения с координацией второго катиона магния по атому азота гетероциклического фрагмента лиганда **3.2** и образованием комплекса состава LM₂.

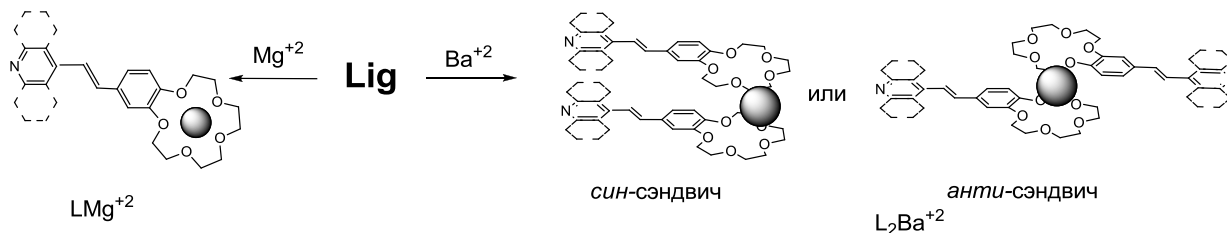
Таблица 3.1. Спектральные характеристики, константы устойчивости и квантовый выход флуоресценции лигандов **3.1**, **3.2**, **3.4** и **3.13** и их комплексов с Mg²⁺ и Ba²⁺ в MeCN, T = 293°K.

Соединение	λ^{abs} , (нм)	λ^{fl} , нм	ϕ^{fl}	τ_{fl} (пс)	log K
3.1	331	408	0.01	49	
3.1 ·Mg ²⁺	317	384	0.0073	17	logK ₁₁ = 5.98±0.01
3.1 ₂ ·Ba ²⁺	319	407	0.0094	24	logK ₂₁ = 10.62±0.04
3.2	353	470	0.028	43, 100	
3.2 ·Mg ²⁺	334	457	0.0078	30, 150	logK ₁₁ = 5.89±0.07
3.2 ₂ ·Ba ²⁺	341	455	0.011	20, 45, 1000	logK ₂₁ = 11.45±0.21
3.4	392	558	0.001	30	
3.4 ·Mg ²⁺	387	542	0.0064	170	logK ₁₁ = 5.28±0.07
3.4 ₂ ·Ba ²⁺	386	542	0.0082	125, 1500	logK ₂₁ = 11.48±0.13
3.13	348	476	0.093	160	
3.13 ·Mg ²⁺	339	467	0.065	116, 580	logK ₁₁ = 5.06±0.04
3.13 ₂ ·Ba ²⁺	332	471	0.088	220, 3600	logK ₂₁ = 11.75±0.02

Сэндвичевый комплекс может иметь структуру *син*- и *анти*- (схема 3.8). В данном случае более вероятной представляется структура *син*-, поскольку в такой структуре может

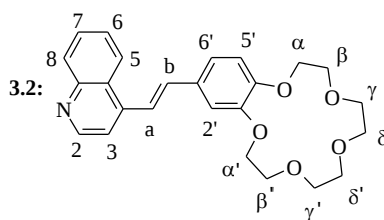
наблюдаться дополнительная стабилизация комплекса за счет стэкинг-взаимодействия двух расположенных рядом гетероциклических фрагментов.

Схема 3.8.



Действительно, структура *син*-комплекса была подтверждена методами спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. В соответствии с полученными результатами (таблица 3.2) добавление катионов магния к раствору **3.2** вызывает слабопольный сдвиг сигналов всех протонов, что характерно для образования комплексов включения. В присутствии катионов бария наблюдается сильнопольный сдвиг сигналов ароматических протонов, что можно объяснить эффектом экранирования двух близкорасположенных гетероциклических фрагментов в *син*-комплексе сэндвичевого типа.

Таблица 3.2.



	$\Delta\delta_{\text{H}}, \text{ppm. } (\Delta\delta = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}, \text{ppm})$														
	H-2	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8	H-a	H-b	H-2'	H-5'	H-6'	H-α	H-α'	H-β,β'	H-γ,δ
3.2	8.85	7.69	8.40	7.63	7.76	8.07	7.82	7.42	7.35	6.95	7.22	4.11	4.19	3.84 3.81	3.67
3.2/Mg²⁺ 1 : 1	8.82	7.84	8.50	7.70	7.77	8.09	7.86	7.46	7.41	7.13	7.39	4.48	4.53	4.15	3.95
$\Delta\delta_{\text{Mg}}$	-0.03	0.15	0.10	0.07	0.01	0.02	0.04	0.04	0.06	0.18	0.17	0.37	0.34	0.31 0.34	0.28
3.2/Ba²⁺ 2 : 1	8.51	7.28	8.23	7.51	7.67	7.93	7.66	7.27	7.03	7.03	7.24	4.21	4.35	3.95	3.95
$\Delta\delta_{\text{Ba}}$	-0.34	-0.41	-0.17	-0.12	-0.09	-0.14	-0.16	-0.15	-0.32	0.08	0.02	0.10	0.16	0.11 0.14	0.28

Дополнительным свидетельством образования комплексов сэндвичевой структуры являются данные рентгеноструктурного анализа. Монокристалл бариевого комплекса красителя **3.2** содержит молекулы красителя, катионы бария, перхлорат-анионы и сольватированные молекулы воды в соотношении 2:1:2:4 соответственно. Две молекулы

красителя координированы с катионом бария, образуя сэндвичевый комплекс (рисунок 3.7).

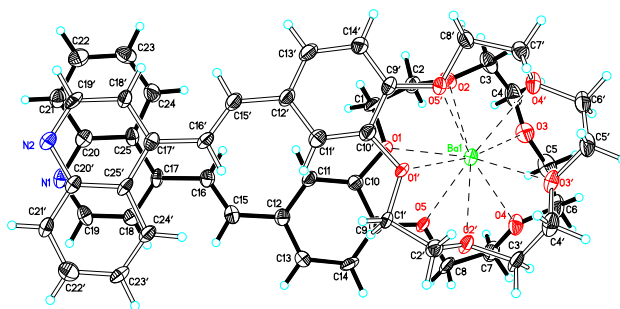


Рисунок 3.7. Строение сэндвичевого комплекса **3.2** с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в кристалле.

В комплексе катион бария образует координационные связи со всеми десятью атомами кислорода двух краун-эфирных фрагментов. Геометрические параметры координационной сферы катиона приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Основные кристаллографические параметры и характеристики экспериментов РСА для соединения **3.2**.

	3.2
Молекулярная формула	$\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{BaCl}_2\text{N}_2\text{O}_{22}$
Мол. масса (кг/кмоль)	1251.26
Размер кристалла, мм	$0.28 \times 0.24 \times 0.06$
Сингония	Монокл.
Простр. группа	$P2_1/n$
a , Å	20.100(4)
b , Å	14.431(3)
c , Å	20.566(4)
β , deg	117.547(3)
V , Å ³	5289.2(17)
Z	4
$F(000)$	2568
ρ (выч.), г·см ⁻³	1.571
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$, mm ⁻¹	0.936
Температура, К	120.0(2)
Дифрактометр	Bruker SMART-CCD
Излучение (λ , Å)	Graphite monochromatized Mo-K α (0.71073)
область скан. по θ (°)	2.64 - 28.50
Transmissions min/max	0.7796 / 0.9460
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 26$; $-19 \leq k \leq 18$; $-27 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	27242
Независимых отражений	13137 ($R_{\text{int}} = 0.1043$)
Отражения/Переменные уточнения	13137 / 714
Добротность по F^2	0.869
$R_s [I > 2\sigma(I)]$	$R_1=0.0622$, $wR_2=0.1069$
R_s (по всем отражениям)	$R_1=0.1553$, $wR_2=0.1261$
Остаточная электронная плотность, min/max, e/Å ³	-1.518 / 1.570

Катион бария отклоняется от средней плоскости атомов кислорода соответствующих краун-эфиров на 1.587 и 1.608 Å. Расстояния Ba(1)...O изменяются в достаточно узком интервале 2.743(3) – 2.857(3) Å, типичном для этого катиона в комплексах краун-эфиров. Несомненно, что наблюдаемые длины связей соответствуют достаточно прочной координации. Краун-эфирные макроциклы принимают конформацию с ориентацией неподеленных электронных пар всех атомов кислорода к катиону металла (углы Ba(1)-O-C изменяются в пределах 107.3(3) – 121.7(3)°).

Распределение длин связей в стироловом фрагменте (таблица 3.4) демонстрирует чередование длин связей в бензольном кольце C(9)...C(14). Следует также отметить существенную локализацию π -электронов на этиленовой связи C(15)=C(16), что благоприятствует протеканию реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Однако в наблюдаемой геометрии двойные связи C(15)=C(16) и C(15')=C(16') находятся в скрещенной конформации. Тем не менее, расстояния C(15)...C(16') и C(16)...C(15') составляют 4.05 и 4.09 Å, что находится в диапазоне $\sim 3.6 \div 4.2$ Å для которого реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения является осуществимой.

Таблица 3.4. Геометрические параметры (d/ω, Å/°) координационного окружения катиона Ba²⁺.

расстояние/угол	d/ω	расстояние/угол	d/ω
Ba(1)–O(1)	2.811(4)	Ba(1)–O(1')	2.802(3)
Ba(1)–O(2)	2.794(4)	Ba(1)–O(2')	2.849(4)
Ba(1)–O(3)	2.749(4)	Ba(1)–O(3')	2.743(3)
Ba(1)–O(4)	2.768(4)	Ba(1)–O(4')	2.831(3)
Ba(1)–O(5)	2.857(3)	Ba(1)–O(5')	2.820(4)
Ba(1)–O(1)–C(1)	120.5(3)	Ba(1)–O(1')–C(1')	118.6(3)
Ba(1)–O(1)–C(10)	119.3(3)	Ba(1)–O(1')–C(10')	112.3(3)
Ba(1)–O(2)–C(2)	118.9(3)	Ba(1)–O(2')–C(2')	119.8(3)
Ba(1)–O(2)–C(3)	108.8(3)	Ba(1)–O(2')–C(3')	107.3(3)
Ba(1)–O(3)–C(4)	120.8(3)	Ba(1)–O(3')–C(4')	119.5(3)
Ba(1)–O(3)–C(5)	120.1(3)	Ba(1)–O(3')–C(5')	121.7(3)
Ba(1)–O(4)–C(6)	109.5(3)	Ba(1)–O(4')–C(6')	108.3(3)
Ba(1)–O(4)–C(7)	121.5(3)	Ba(1)–O(4')–C(7')	119.8(3)
Ba(1)–O(5)–C(8)	116.5(3)	Ba(1)–O(5')–C(8')	117.3(3)
Ba(1)–O(5)–C(8)	115.7(3)	Ba(1)–O(5')–C(8')	111.0(3)

В *син*-комплексе стэкинг-взаимодействие должно увеличить устойчивость комплекса. Действительно, из сравнения констант устойчивости комплексов **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.13** с катионами бария видно, что значения констант увеличиваются при переходе от производного пиридина **3.1** к соединениям **3.2**, **3.4**, **3.13**.

Мы измерили флуоресцентные характеристики соединений **3.1**, **3.2**, **3.4**, **3.13** и их комплексов. Квантовый выход флуоресценции для всех соединений низок из-за быстрой безызлучательной релаксации возбужденного состояния в результате *E-Z*-изомеризации. Комплексообразование с катионами магния и бария лишь немного изменяет квантовый выход флуоресценции (таблица 3.1, рисунок 3.8).

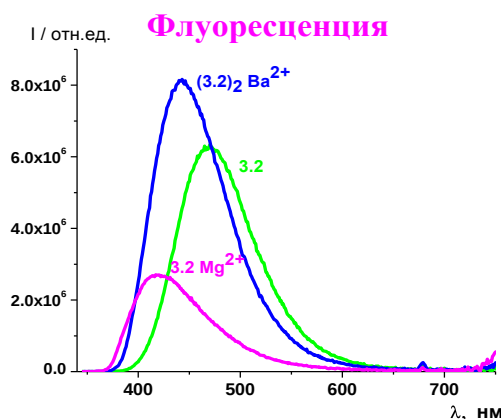


Рисунок 3.8. Спектры флуоресценции **3.2** ($C_{3.2} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его комплексов с $Mg(ClO_4)_2$ состава 1:1 ($C_{Mg} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)-**3.2**· Mg^{2+} и $Ba(ClO_4)_2$ состава 2:1 ($C_{Ba} = 3.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л)-(**3.2**) $_2$ · Ba^{2+} ; MeCN, $T = 293K$.

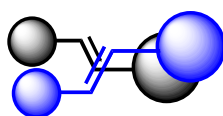
Для свободных красителей **3.1**, **3.3**, **3.13** наблюдалось моноэкспоненциальное затухание флуоресценции, тогда как для **3.2** результаты показали наличие двух различных времен жизни. Возможно, два времени жизни соответствуют протеканию следующих двух процессов в возбужденном состоянии: 1) установление равновесия *син*- и *анти*-конформеров (хинолин по отношению к двойной этиленовой связи) и 2) последующая *E-Z*-изомеризация [195]. Фотофизическое поведение комплексов красителей с катионами магния или бария изменяется. Для сэндвичевых комплексов было обнаружено появление нескольких времен жизни флуоресценции: более короткое время жизни можно отнести к флуоресценции мономерного комплекса, или *син*-комплекса со слабо взаимодействующими компонентами, или *анти*-комплекса, а более длинное время жизни – к флуоресценции прочных *син*-комплексов. В сэндвичевом бариевом комплексе из-за стопочного расположения молекул в димере должна быть затруднена *E-Z*-фотоизомеризация, что в свою очередь приводит к увеличению времени жизни флуоресценции. Характерной особенностью кинетики затухания флуоресценции является то, что относительная исходная амплитуда медленной релаксации почти одинакова для бариевых комплексов **3.2**, **3.3**, **3.13**. Отношение исходной амплитуды медленной компоненты к максимальной интенсивности флуоресценции сразу после возбуждения

представляет долю возбужденных *син*-сэндвичей среди всех возбужденных состояний. Можно было бы ожидать, что при увеличении размера гетероароматической части молекулы должна существенно возрасти прочность *син*-комплекса, увеличивая тем самым начальную амплитуду медленной компоненты. Однако это увеличение силы стэкинг-взаимодействия для больших по размеру гетероароматических частей молекулы может ослабляться противоположным влиянием взаимодействия объемных молекулярных фрагментов с растворителем. Это также прослеживается из данных таблицы 3.1, поскольку после существенного увеличения константы устойчивости комплекса при переходе от $3.1_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ к $3.2_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ дальнейшего увеличения констант устойчивости для комплексов $3.4_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ и $3.13_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ с большими по размеру гетероциклическими фрагментами не происходит.

Для большого числа димеров классических флуорофоров, таких как флуоресцеин, эозин, метиленовый голубой и некоторых цианиновых красителей возбужденные состояния являются безызлучательными, что является общепринятой особенностью Н-агрегатов [196-199]. Теоретическая интерпретация Ферстера и Каша позволила объяснить природу флуоресценции димеров и больших по размеру Н-агрегатов [200, 201]. В случае димеров голова-к-голове с общей π -электронной системой возникают два экситонных состояния, но только переход к экситону с более высокой энергией является разрешенным и может наблюдаться в УФ-Вид-спектрах как гипсохромно сдвинутая полоса. Последующая быстрая внутренняя конверсия этого возбужденного состояния к экситонному состоянию с меньшей энергией тушит флуоресценцию в результате понижения вероятности излучательного перехода.

В нашем случае образование сэндвичевого димера голова-к-голове также вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения, однако тушение флуоресценции незначительно. Возможно, обычный димер Н-типа в бариевых комплексах красителей **3.2**, **3.4** и **3.13** не образуется из-за крестообразного расположения этиленовых двойных связей в димере (схема 3.9). Также следует обратить внимание на ориентацию диполей голова-к-голове в данных супрамолекулярных структурах. По этой причине электростатическое притяжение между двумя молекулами отсутствует, а ван-дер-Ваальсово взаимодействие между гетероциклическими фрагментами недостаточно велико, чтобы сблизить молекулы на расстояние, необходимое для эффективного взаимодействия π -электронных систем.

Схема 3.9.



Таким образом, полученные результаты представляют редкий пример образования димеров, демонстрирующих хорошо разрешенные спектры флуоресценции и имеющих существенно большие времена жизни флуоресценции по сравнению с исходными мономерами. Похожее поведение агрегированных красителей ранее наблюдалось только в специальных условиях низких температур в замороженных растворах [202, 203] или для агрегатов красителей в пленках Ленгмюра-Блоджетт [204].

3.3.2. Комплексообразование КГФЭ 3.1 с хлорной кислотой и катионами тяжелых и переходных металлов.

Добавление HClO_4 в ацетонитрильный раствор КГФЭ 3.1 вызывает появление новой полосы поглощения в УФ-спектре (рисунок 3.9), соответствующей протонированной форме КГФЭ 3.1 (схема 3.10). Наличие положительного заряда на атоме азота облегчает внутримолекулярный перенос заряда от краун-эфирного фрагмента на гетероциклическое ядро КГФЭ при электронном возбуждении, что и является причиной наблюдаемых батохромных сдвигов максимума ДПП.

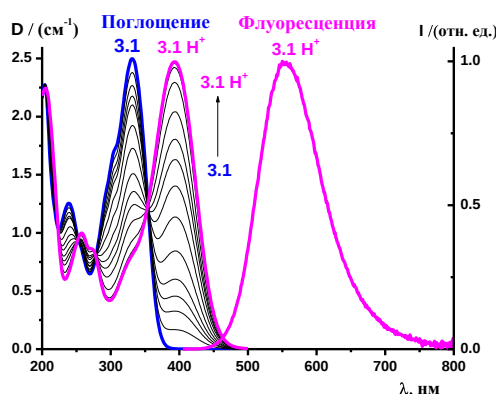
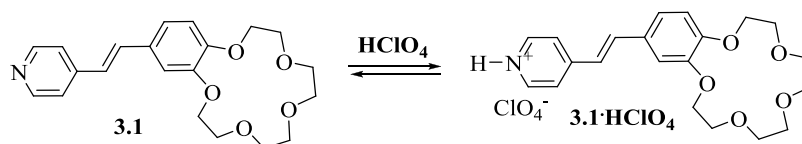


Рисунок 3.9. Спектры поглощения и флуоресценции КГФЭ 3.1 ($C_{3.1} = 3.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его протонированной формы при различных концентрациях HClO_4 ; $C_{\text{H}^+} = 0 - 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (титрование), MeCN, $T = 293^\circ\text{K}$.

Схема 3.10.



Рассчитанные из данных спектрофотометрического титрования константы комплексообразования 3.1 с HClO_4 приведены в таблице 3.5.

Добавление $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитрильный раствор КГФЭ 3.1 в спектрах поглощения приводит к батохромному сдвигу максимума ДПП (рисунок 3.10). Для определения состава комплексов КГФЭ 3.1 с $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ было проведено спектрофотометрическое титрование. Полученные результаты показывают, что сначала образуется комплекс $(3.1)_2 \cdot \text{Cd}^{2+}$, последующее увеличение концентрации соли в растворе приводит к

образованию комплекса состава $3.1 \cdot \text{Cd}^{2+}$ (схема 3.11). Батохромный сдвиг максимума ДПП лиганда при добавлении катионов Cd^{2+} позволяет сделать вывод о том, что оба комплекса образуются в результате связывания катиона металла с гетероциклическим остатком молекулы. В комплексе $3.1 \cdot \text{Cd}^{2+}$ влияние катиона металла на молекулу ионофора проявляется более сильно по сравнению с комплексом $(3.1)_2 \cdot \text{Cd}^{2+}$, в котором влияние катиона металла распределено между двумя молекулами ионофора. Следствием этого является то, что спектр поглощения комплекса $3.1 \cdot \text{Cd}^{2+}$ расположен в более длинноволновой области по сравнению с положением спектра поглощения комплекса $(3.1)_2 \cdot \text{Cd}^{2+}$ (схема 3.11). Рассчитанные из данных спектрофотометрического титрования константы комплексообразования приведены в таблице 3.5.

Схема 3.11.

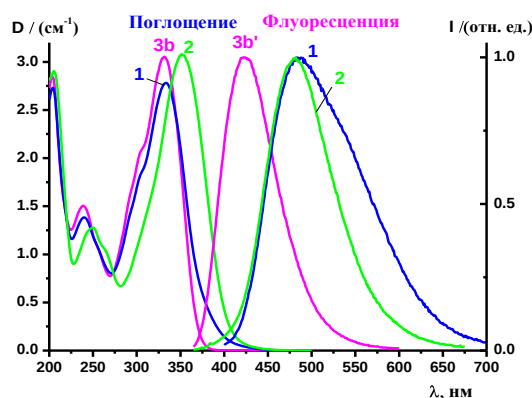
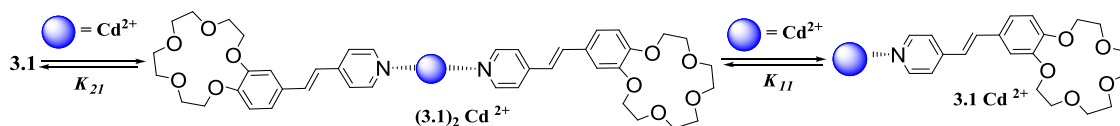


Рисунок 3.10. Спектры поглощения КГФЭ **3.1** ($C_{3.1} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и его комплексов с $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ при разных концентрациях соли; $C_{\text{Cd}^{2+}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л – (1), $C_{\text{Cd}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л – (2), MeCN, $T = 293^\circ \text{K}$.

На координацию иона Cd^{2+} по атому азота гетероциклической части молекулы КГФЭ **3.1** указывают и наблюдающиеся при комплексообразовании изменения в ЯМР-спектре: сдвиги сигналов протонов гетероциклического остатка в слабые поля и практически отсутствие сдвигов сигналов протонов макроциклической части (таблица 3.2).

Нам удалось подобрать условия для получения кристалла комплекса $[(3.1)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ и изучить его структуру методом РСА. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс состоит из двух лигандов, связанных между собой через гетероциклические остатки катионом Co^{2+} (рисунок 3.11).

Более сложная картина наблюдается для комплексообразования КГФЭ **3.1** с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Спектрофотометрическое исследование образования комплексов **3.1** с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ позволило предложить схему комплексообразования, рассчитать стехиометрию и константы стабильности образующихся комплексов.

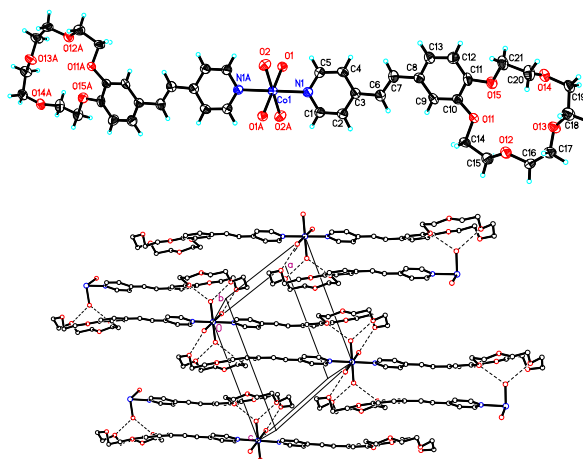
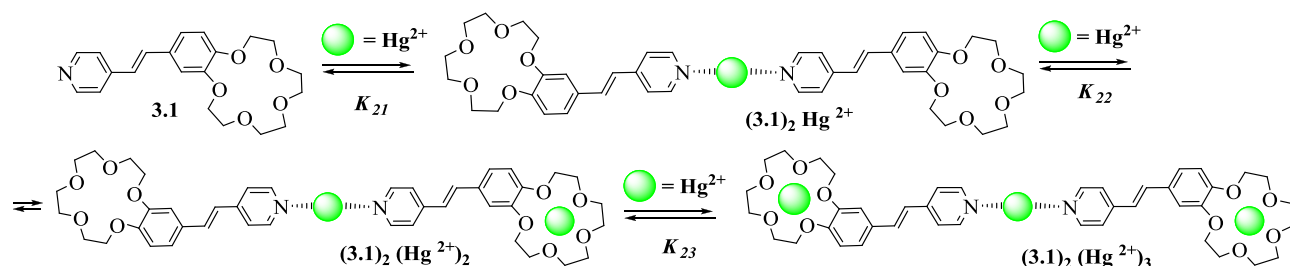


Рисунок 3.11. Строение и упаковка комплекса $[(3.1)_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ в кристалле. Взаимодействие координированных катионом Co^{2+} молекул воды с краун-эфирными фрагментами соседних молекул с помощью водородных связей создают бесконечный слой.

При добавлении к раствору КГФЭ **3.1** небольшого количества перхлората ртути в спектрах поглощения наблюдается bathochromный сдвиг максимума ДПП, что, по-видимому, связано с образованием комплекса $(3.1)_2 \cdot \text{Hg}^{2+}$, в котором катион Hg^{2+} связан с двумя пиридиновыми остатками **3.1**. При увеличении концентрации соли наблюдается гипсохромный сдвиг максимума ДПП (рисунок 3.12), указывающий на образование нового комплекса $(3.1)_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})_2$, в котором второй катион Hg^{2+} находится в полости краун-эфирного фрагмента. Дальнейшее добавление катионов Hg^{2+} приводит к образованию еще одного комплекса $(3.1)_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})_3$, в котором два катиона Hg^{2+} располагаются в обеих полостях краун-эфирных фрагментов и один катион Hg^{2+} связан с двумя пиридиновыми остатками (схема 3.12).

Схема 3.12.



Рассчитанные из данных спектрофотометрического титрования константы комплексообразования приведены в таблице 3.5, спектры образующихся комплексов представлены на рисунке 3.12.

Таким образом, КГФЭ **3.1**, содержащий фрагмент пиридина, способен образовывать комплексы с катионами кобальта, кадмия и ртути линейного типа состава L_2M с координацией катиона по атому азота. При этом краун-эфирные фрагменты остаются незадействованными в комплексообразовании и могут взаимодействовать с катионами другой природы, например, с катионами щелочноземельных металлов, образуя смешанные комплексы сложного состава, в том числе и сэндвичевого типа.

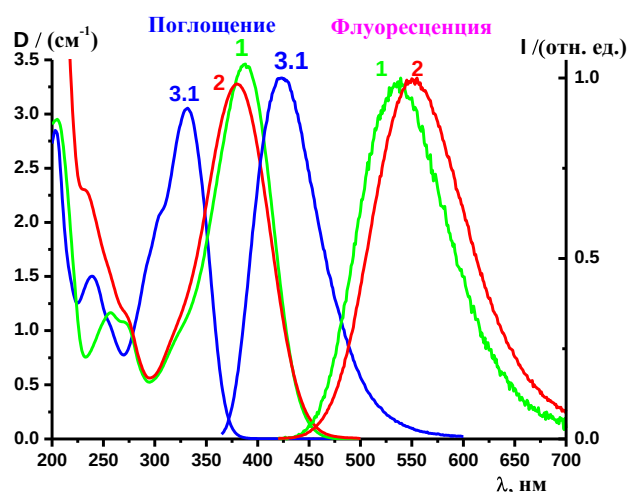


Рисунок 3.12. Спектры поглощения и флуоресценции КГФЭ **3.1** ($C_{3.1} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и его комплексов с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ при различных концентрациях соли; $C_{\text{Hg}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л – (1), $C_{\text{Hg}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л – (2), MeCN, T = 293 K.

Таблица 3.5. Спектральные характеристики и константы устойчивости комплексов КГФЭ **3.1** с HClO_4 , $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$; MeCN, T = 293 K

Соединение	$\lambda^{\text{полг}}$, (нм)	$\varepsilon \times 10^4$, (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda^{\text{фл}}$, (нм)	$\varphi^{\text{фл}}$	$\tau^{\text{фл}}$ (пс)	lgK
3.1	331	2.53	408	0.01	49	-
3.1 ·H ⁺	400	2.48	553	0.047	320	lgK ₁₁ > 7
3.1 ·Cd ²⁺	355	2.55	480	0.027	115 и 328	lgK ₁₁ = 4.21±0.06
(3.1) ₂ ·Cd ²⁺	355	2.54	485	0.042		lgK ₂₁ = 8.93±0.14
(3.1) ₂ ·Hg ²⁺	370	2.88	540	0.028	56 и 320	lgK ₂₁ = 13.49±0.28
(3.1) ₂ ·(Hg ²⁺) ₂	383	2.71	552	0.037		lgK ₂₂ = 16.20±0.33
(3.1) ₂ ·(Hg ²⁺) ₃	376	2.76	552	0.037		lgK ₂₃ = 18.19±0.34

3.3.3. Смешанные комплексы КГФЭ **3.1**.

Нами были получены комплексы КГФЭ **3.1** с катионами металлов различной природы и протоном, в котором одновременно принимают участие оба координационных центра лиганда.

Нам удалось подобрать условия для получения сложного кристалла комплекса (**3.1**)₂·HClO₄·(NaClO₄)₂ и изучить его структуру методом РСА (рисунок 3.13). Рентгеноструктурный анализ выращенного кристалла показал, что данный комплекс состоит из двух молекул КГФЭ **3.1**, связанных между собой через гетероциклические остатки протоном и из двух катионов натрия, координирующихся по двум краун-эфирным фрагментам (схема 3.12).

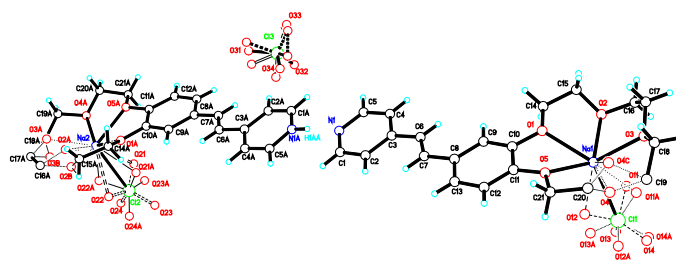
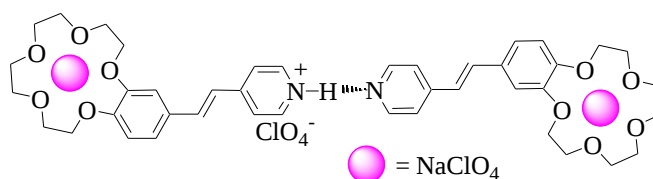


Рисунок 3.13. Строение комплекса $(3.1)_2 \cdot \text{HClO}_4 \cdot (\text{NaClO}_4)_2$ в кристалле.

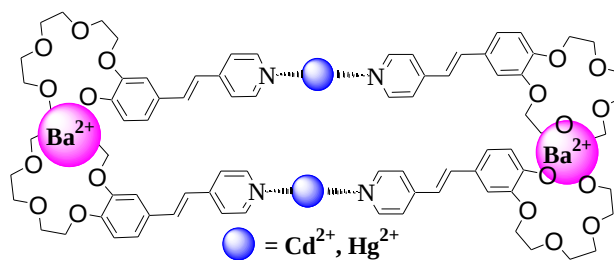
Схема 3.12.



При добавлении к сэндвичевому комплексу $(3.1)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ перхлората Hg^{2+} или перхлората Cd^{2+} происходит образование сложных комплексов $(3.1)_4 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})_2$ и $(3.1)_4 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{Cd}^{2+})_2$ (схема 3.13).

Рассчитанные из данных спектрофотометрического титрования константы комплексообразования приведены в таблице 3.6.

Схема 3.13.



Комплексы аналогичного состава были получены при добавлении перхлората Ba^{2+} к линейным комплексам $(3.1)_2 \cdot \text{Hg}^{2+}$ и $(3.1)_2 \cdot \text{Cd}^{2+}$. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения смешанного комплекса располагается в области более коротких волн по сравнению с комплексами $(3.1)_2 \cdot \text{Hg}^{2+}$ и $(3.1)_2 \cdot \text{Cd}^{2+}$ и в области более длинных волн по сравнению с максимумом поглощения сэндвичевого комплекса $(3.1)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ (рисунок 3.14, 3.15).

Таким образом, присутствие в растворе КГФЭ **3.1** катионов различной природы приводит к образованию сложных комплексов с координацией катионов по двум местам связывания лиганда.

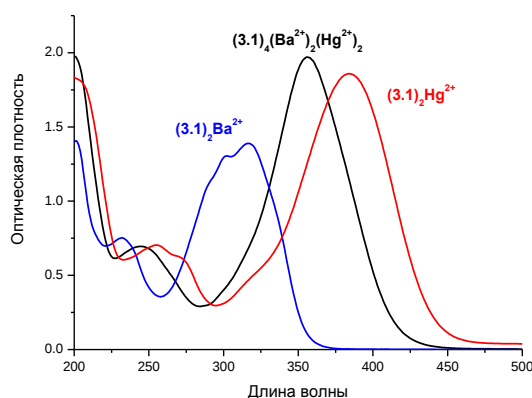


Рисунок 3.14. Спектры поглощения комплексов $(3.1)_2 \cdot Ba^{2+}$, $(3.1)_2 \cdot Hg^{2+}$, $(3.1)_4 \cdot (Ba^{2+})_2 (Hg^{2+})_2$; $C_{3.1} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Hg} = 3.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Ba} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, MeCN, T = 293 K.

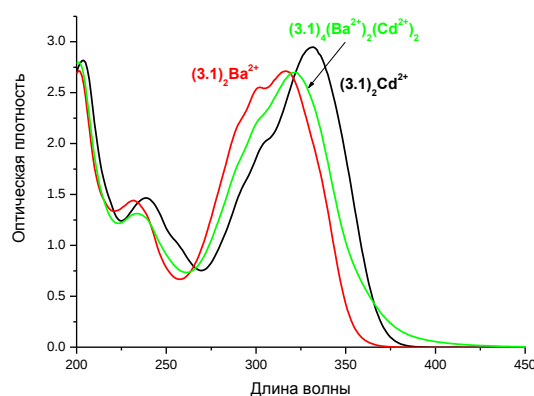


Рисунок 3.15. Спектры поглощения комплексов $(3.1)_2 \cdot Ba^{2+}$, $(3.1)_2 \cdot Cd^{2+}$, $(3.1)_4 \cdot (Ba^{2+})_2 (Cd^{2+})_2$; $C_{3.1} = 1.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Ba} = 2.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Cd} = 4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, MeCN, T = 293 K.

Таблица 3.6 Спектральные характеристики и константы устойчивости смешанных комплексов КГФЭ **3.1с** катионами металлов; MeCN, T = 293°K.

Соединение	$\lambda^{полг}$, (нм)	$\varepsilon \times 10^4$, (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda^{фл}$, (нм)	$\phi^{фл}$	$\tau^{фл}$	lgK
$(3.1 \cdot Hg^{2+})_2 \cdot Ba^{2+}$	375	7.61	-	-	-	$lgK_{221} = 37.45 \pm 0.09$
$(3.1)_4 \cdot (Hg^{2+})_2 \cdot (Ba^{2+})_2$	358	9.65	520	0.019	44 и 320	$lgK_{422} = 41.86 \pm 0.09$

В целом результаты исследований методами рентгеноструктурного анализа, УФ- и ЯМР спектроскопии продемонстрировали способность КГФЭ к взаимодействию с катионами металлов по краун-эфирному фрагменту и по гетероциклическому остатку. Два места координации в молекуле КГФЭ обладают различной селективностью к катионам металлов. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов координируются по краун-эфирному фрагменту; протон, катионы кобальта, кадмия, ртути и цинка взаимодействуют с атомом азота гетероциклического остатка молекулы; а при избытке катионов тяжелых и переходных металлов наблюдается образование комплексов с участием обоих координационных центров. Присутствие в растворе катионов металлов различной природы приводит к образованию молекулярных ансамблей, составом и структурой которых можно управлять исходя из знаний закономерностей комплексообразования. Связывание металла с различными координационными центрами КГФЭ приводит к различным оптическим откликам. Данные результаты демонстрируют перспективность разработки синтеза подобных молекул и исследования их свойств для отыскания селективных хромо- или флуороионофоров на катионы металлов.

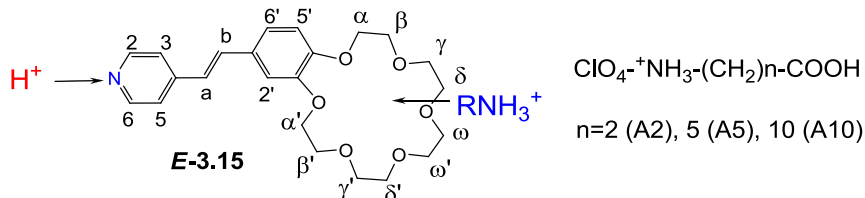
3.4. Мультикомпонентные молекулярные системы.

Создание супрамолекулярных ансамблей органических молекул является одним из современных направлений исследований физической органической химии, которые имеют как фундаментальные, так и прикладные аспекты. Понимание законов, определяющих зависимость проявляемых свойств от архитектуры супрамолекулярного ансамбля, позволит получать новые системы и материалы с использованием современных супрамолекулярных подходов. В основе построения мультикомпонентных молекулярных систем лежит способность атома азота гетероциклического соединения за счет наличия неподеленной пары электронов создавать прочные координационные связи с катионами металлов, а также образовывать водородные связи с карбоксильными группами других органических молекул. Подобные лиганды и супрамолекулярные ансамбли на их основе могут применяться для определения концентраций тяжелых металлов при экологических исследованиях, в химическом анализе, моделировании биологических систем [205]; в медицине для создания препаратов против вируса иммунодефицита [206], в качестве селективных флуоресцентных меток, которые могут быть включены в структуру ДНК [207]; создания молекулярных устройств, обладающих хорошими люминесцентными характеристиками [171, 172], а также материалов для фотоники, оптоэлектроники [173] и электрохимического анализа [167, 175].

3.4.1. Супрамолекулярные ансамбли на основе молекул гетарилфенилэтенов и аминокислот.

В настоящей работе с использованием методов УФ- и ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии были изучены комплексы *E*-3.15 с перхлоратами аминокислот $[(\text{ClO}_4^-)\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ ($n=2$ (**A2**), 5 (**A5**), 10 (**A10**)) (Схема 3.14), перхлоратом аммония и хлорной кислотой.

Схема 3.14



Перхлораты аминокислот **A2**, **A5** и **A10** образуют комплексы с *E*-3.15 благодаря взаимодействию протонов аммонийной группы с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента и образованию водородной связи между протоном карбоксильной группы и атомом азота пиридинового фрагмента. Набор спектров поглощения, полученных при

спектрофотометрическом титровании *E-3.15* перхлоратами аминокислот **A2**, **A5** и **A10**, перхлоратом аммония и хлорной кислотой, был использован для расчетов состава и констант устойчивости образующихся комплексов и их спектров поглощения (Рисунок 3.16, Таблица 3.7). Во всех случаях было обнаружено образование комплексов состава 1:1. В спектрах поглощения комплексов *E-3.15* с перхлоратами аминокислот **A2**, **A5** и **A10** и перхлоратом аммония наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения. Протонирование атома азота пиридинового фрагмента *E-3.15* сопровождается bathochромным сдвигом ДПП.

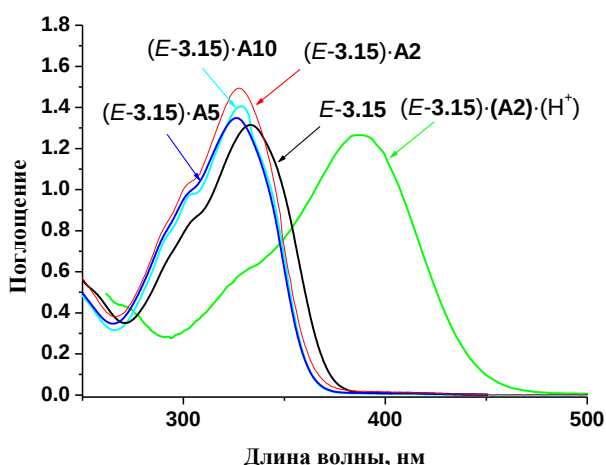


Рисунок 3.16. Спектры поглощения лиганда *E-3.15* и его комплексов с перхлоратами аминокислот **A2**, **A5** и **A10** в CH_3CN , 25 °С. $[\text{E-3.15}] = [(\text{E-3.15})\text{A2}] = [(\text{E-3.15})\text{A2}(\text{H}^+)] = [(\text{E-3.15})\text{A10}] = [(\text{E-3.15})\text{A5}] = 5 \times 10^{-5}$ М.

Образование комплексов состава 1:1 было подтверждено методом ИЭР масс-спектрометрии. При анализе растворов *E-15* с перхлоратами аминокислот **A2**, **A5** и **A10** были обнаружены пики ионов с m/z 505.2, 547.3 и 617.4, соответствующие комплексам *E-3.15*·**A2**, *E-3.15*·**A5** и *E-3.15*·**A10**.

Значения констант устойчивости комплексов *E-3.15* с **A2**, **A5**, **A10** и перхлоратом аммония уменьшаются в порядке $\text{NH}_4^+ > \text{A10} > \text{A5} > \text{A2}$. Отметим, что только аминокислота **A10** содержит достаточно длинную алкильную цепь для того, чтобы могло быть реализовано дитопное связывание аминокислоты одновременно с краун-эфирным и гетероциклическим фрагментами лиганда *E-3.15*. Возможность дитопного комплексообразования согласуется с тем, что константа устойчивости комплекса с **A10** выше, чем с **A5**. Дитопное комплексообразование, ограничивая подвижность молекулы **A10** в составе комплекса, уменьшает энтропийный вклад в его устойчивость. Тем не менее, небольшое увеличение константы устойчивости комплекса с **A10** по сравнению с **A5**, свидетельствует о том, что энтальпийный вклад в устойчивость комплекса превосходит потери, связанные с уменьшением энтропии при образовании дитопного комплекса.

Таблица 3.7. Константы устойчивости комплексов *E*-3.15 с хлорной кислотой, перхлоратами аминокислот **A2**, **A5**, **A10** и перхлоратом аммония в MeCN, 25 °С.

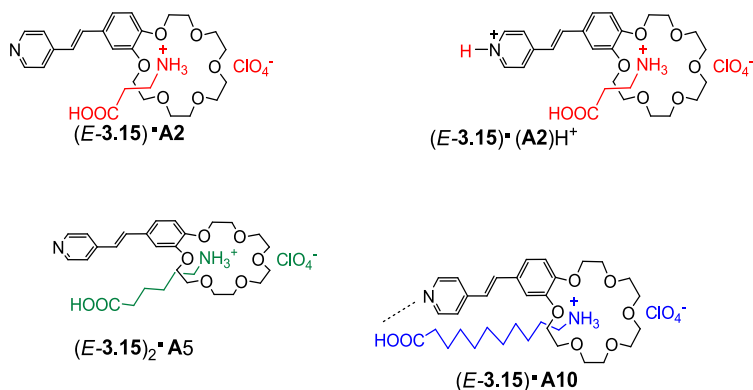
	$(E-3.15) \cdot H^+$	$(E-3.15) \cdot A2$	$(E-3.15) \cdot A5$	$(E-3.15) \cdot A10$	$(E-3.15) \cdot NH_4^+$
LogK ₁₁	>7.5	4.0±0.1	4.12±0.02	4.27±0.04	4.67±0.02

Таблица 3.8. Соотношение *E*- и *Z*-изомеров и значения квантовых выходов флуоресценции (ϕ_F), времени жизни флуоресценции (τ_F) и константы скорости излучательной дезактивации (k_F) для *E*-3.15 и его комплексов с HClO₄, перхлоратами аминокислот **A2**, **A5**, **A10** и NH₄ClO₄ в MeCN, C₁₅=5×10⁻⁵, C_{комплекса}=5×10⁻⁵ моль/л, 25 °С, $\lambda_{облучения}$ = 313 нм.

Соединение	Отношение <i>E/Z</i>	ϕ_F	τ_F /пс	k_F/c^{-1}
3.15	1: 6.6	0.014	49	2.9
3.15 ·NH ₄ ClO ₄	1: 5.5	0.017	24	11.7
3.15 ·HClO ₄	1: 0	0.028	320	0.53
3.15 A2 H⁺	1: 0	0.042	115	3.7
3.15 A5	1: 3.6	0.054	56	9.6
3.15 A10	1: 2.3	0.060	71	8.5

Вероятные структуры комплексов лиганда *E*-3.15 с перхлоратами **A2**, **A5**, **A10** представлены на схеме 3.15.

Схема 3.15



Спектры флуоресценции лиганда *E*-3.15 и его комплексов с **A2**, **A5** и **A10** характеризуются наличием бесструктурной полосы с хорошей зеркальной симметрией по отношению к соответствующей длинноволновой полосе поглощения. При комплексообразовании наблюдается гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции, также как это наблюдалось и в спектрах поглощения. Квантовые выходы и времена жизни флуоресценции лиганда *E*-3.15 и его комплексов представлены в таблице 3.8. Значения квантовых выходов флуоресценции достаточно низкие, а времена жизни флуоресценции находятся в пикосекундном временном интервале. Протонирование атома азота

пиридинового фрагмента **E-3.15** приводит к существенному увеличению времени жизни флуоресценции и уменьшению константы скорости излучательной релаксации. Напротив, комплексообразование с катионом NH_4^+ по краун-эфирному фрагменту сопровождается уменьшением времени жизни флуоресценции и увеличением константы скорости излучательной релаксации. Константы скорости излучательной релаксации комплексов (**E-3.15**)·**A5** и (**E-3.15**)·**A10** достаточно высоки, хотя и ниже аналогичной константы для комплекса (**E-3.15**)· NH_4^+ . Время жизни флуоресценции комплекса (**E-3.15**)·**A5** ниже, чем комплекса (**E-3.15**)·**A10**, а константа скорости излучательной релаксации – выше. Такое соотношение времен жизни и констант скорости излучательной релаксации согласуется с дитопным комплексообразованием в комплексе (**E-3.15**)·**A10**.

Фотоизомеризация.

Возбужденное состояние лиганда **E-3.15** или его комплексов может релаксировать в результате протекания следующих процессов: а) *E-Z* фотоизомеризация, б) образование скрученного состояния, в) флуоресценция. Основным фотоиндуцированным процессом для лиганда **E-3.15** и его непротонированных комплексов является *E-Z* изомеризация. Особенности строения комплексов с перхлоратами аминокислот различного размера оказывают влияние на фотохимическую трансформацию **E-3.15**, что было проанализировано с использованием методов УФ- и ЯМР-спектроскопии. Из данных таблицы 3.8 следует, что координация аммонийной группы немного снижает содержание *Z*-изомера в фотостационарной смеси, а протонирование по пиридину полностью подавляет протекание реакции *E-Z* изомеризации. Последний факт объясняется тем, что для образовавшегося высокодипольного пиридиный-содержащего производного основным процессом релаксации является путь б). В протонированном комплексе (**E-3.15**) **A2** H^+ фотоизомеризация также отсутствует. Для комплексов **E-3.15** с **A5** и **A10** фотооблучение приводит к образованию *Z*-изомера в меньшем количестве, чем для свободного лиганда. Этот результат объясняется тем, что как координация аммонийной группы, так и координация протона по пиридину снижает способность к фотоизомеризации.

ЯМР-спектроскопия лиганда E-3.15 и его комплексов.

Изменения химических сдвигов ($\Delta\delta$) протонов лиганда **E-3.15** в растворе CD_3CN при протонировании пиридинового фрагмента и при комплексообразовании с перхлоратами аммония и аминокислот **A2**, **A5** и **A10** представлены в таблице 3.9. Характер изменения химических сдвигов позволяет легко различать протонирование и комплексообразование с аммонийной группой.

Таблица 3.9. Химические сдвиги ^1H ЯМР ($\Delta\delta$) лиганда **E-3.15** относительно его комплексов с HClO_4 , перхлоратами аминокислот **A2**, **A5**, **A10** и NH_4ClO_4 . Концентрации лиганда и комплексов 8.3×10^{-3} М в CD_3CN , 25°C^a

Комплекс	$\text{H}^{2,6}$	$\text{H}^{3,5}$	H^a	H^b	$\text{H}^{2'}$	$\text{H}^{5'}$	$\text{H}^{6'}$	$\text{H}^a, \text{H}^{a'}$	$\text{H}^b, \text{H}^{b'}$	$\text{H}^c, \text{H}^{c'}$	$\text{H}^d, \text{H}^{d'}$	$\text{H}^e, \text{H}^{e'}$	$\frac{\text{CH}_2-}{\text{CO}_2\text{H}}$	$\frac{\text{CH}_2-}{\text{NH}_3^+}$	$(\text{CH}_2)_n$
E-3.15 , δ	8.52	7.51	7.46	7.14	7.31	6.96	7.15	4.11, 4.16	3.76, 3.78	3.62	3.56	3.53			
E-3.15·H⁺	0.08	0.05	-0.09	-0.28	-0.32	-0.10	0.00	-0.09 -0.03	0.08 0.10	0.04	0.03	0.02			
E-3.15·NH₄⁺	0.01	-0.04	-0.06	-0.09	-0.10	0.00	0.00	0.09 0.04	0.05 0.07	0.02	0.08	0.07			
E-3.15·A2	0.01	0.01	-0.09	-0.18	-0.29	-0.08	0	-0.07 0.01	0.09 0.11	0.15	0.17	0.18	-0.5	-0.8	
E-3.15·(A2)₂	0.06	0.01	-0.11	-0.27	-0.30	-0.09	-	-0.06 0.01	0.09 0.10	0.15	0.19	0.18	-0.5	-0.8	
E-3.15·A5	0.03	-0.05	-0.05	0.01	0.00	0.09	0.07	0.16 0.15	0.12 0.14	0.12	0.14	0.14	-0.08	-0.10	-0.10 -0.17
E-3.15·A10	0.04	-0.02	-0.05	-0.02	0.01	0.09	0.08	0.15 0.15	0.13 0.14	0.13	0.15	0.15	-0.02	-0.12	-0.10 -0.17

^a См. Схему 3.14 для нумерации С атомов; положительные значения $\Delta\delta$ соответствуют слабопольному сдвигу; в первой строке приведены значения δ для **E-3.15**.

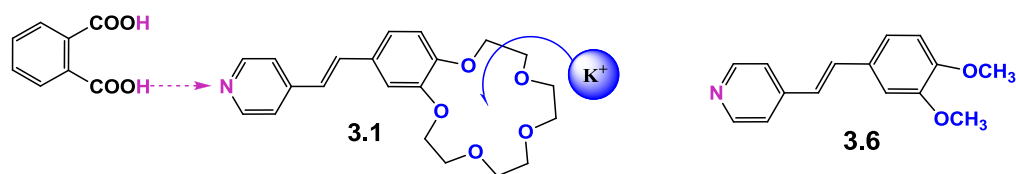
При протонировании пиридинового фрагмента наиболее значительные сильнопольные сдвиги наблюдаются для сигналов протонов H^b , $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{5'}$.

Комплексообразование аммонийной группы по краун-эфирному фрагменту сопровождается слабопольными сдвигами сигналов метиленовых протонов краун-эфира. Слабопольный сдвиг сигналов метиленовых протонов алкильной цепи **A5** и **A10** в их комплексах указывает на то, что эти протоны испытывают анизотропный эффект хромофорной системы, что согласуется с предложенной структурой дитопного комплекса (**E-3.15**)·**A10**, хотя и является менее очевидным для комплекса (**E-3.15**)·**A5**. Дополнительные свидетельства дитопной структуры комплекса (**E-3.15**)·**A10** были получены из экспериментов 1D NOE ^1H ЯМР, показавших наличие кросс-пиков для следующих взаимодействий протонов **E-3.15** с протонами метиленовых групп **A10**: $\text{H}^a \leftrightarrow (\text{CH}_2)\text{NH}_3$; $\text{H}^{5'} \leftrightarrow (\text{CH}_2)_8$; $\text{H}^{2'} \leftrightarrow (\text{CH}_2)_8$; $\text{H}^a \leftrightarrow (\text{CH}_2)_8$.

3.4.2. Самоорганизация супрамолекулярных ансамблей на основе молекул гетарилфенилэтенов, фталевой кислоты и катионов калия

В данном разделе приведены результаты исследования мультикомпонентных молекулярных ансамблей на основе гетарилфенилэтенов **3.1** и **3.6**, перхлората калия и фталевой кислоты. Атом азота гетероциклического остатка гетарилфенилэтенов способен образовывать связи с карбоксильной группой карбоновых кислот. Предполагалось, что дикарбоновые кислоты способны связывать две молекулы гетарилфенилэтенов за счет координации с их гетероциклическими пиридиновыми остатками. В случае краунсодержащих гетарилфенилэтенов, например лиганда **3.1**, присутствие в растворе больших по размеру катионов щелочных или щелочноземельных металлов будет

способствовать дополнительной координации металла по краун-эфирному фрагменту за счет сэндвичевого комплексообразования [193]. В качестве катиона металла был выбран катион калия. Для проведения сравнительных анализов был использован гетарилфенилэтен **3.6**, который вместо краун-эфирного фрагмента содержит две метоксигруппы.



Структура, стехиометрия и устойчивость образующихся комплексов исследованы с использованием совокупности физико-химических методов, включающих спектроскопию ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ–спектроскопию, масс-спектрометрию ИЭР (ионизация методом электрораспыления при атмосферном давлении) и рентгеноструктурный анализ.

Электронные спектры поглощения.

Электронный спектр поглощения лиганда **3.1** в ацетонитриле характеризуется наличием интенсивной длинноволновой полосы поглощения (ДПП) с максимумом при $\lambda = 330$ нм. Нами было показано [193], что лиганд **3.1** способен к комплексообразованию с катионами щелочноземельных металлов по краун-эфирному фрагменту, что приводит к гипсохромному сдвигу спектра поглощения на 14–16 нм. Добавление перхлората калия к раствору соединения **3.1** ($2 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) в MeCN вызывает гипсохромный сдвиг ДПП на 9 нм (рисунок 3.17), что свидетельствует о протекании процесса комплексообразования с участием краун-эфирного фрагмента. Электростатическое взаимодействие положительно заряженного иона металла с гетероатомами краун-эфира уменьшает электронодонорную способность краун-эфирного фрагмента, в результате чего наблюдается гипсохромный сдвиг электронного спектра поглощения.

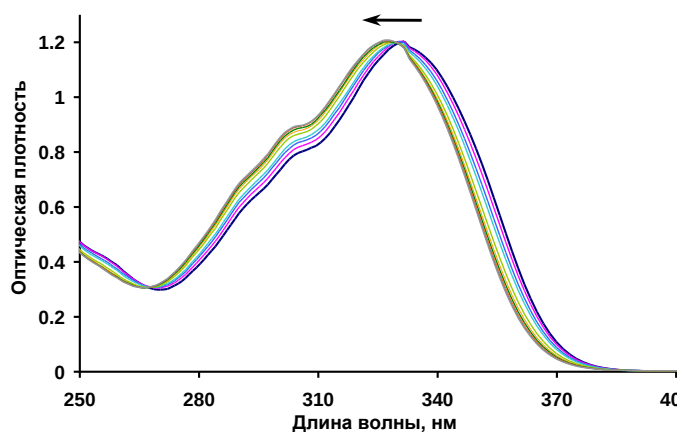


Рисунок 3.17. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **3.1** ($C_{3.1}=4 \cdot 10^{-5}$ М) при различной концентрации катионов K^+ в растворе ($C_{\text{K}^+}=0 - 2.7 \cdot 10^{-3}$ М). Растворитель – ацетонитрил, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Добавление фталевой кислоты (H_2A) к раствору **3.1** в MeCN вызывает появление новой полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 394$ нм (рисунок 3.18).

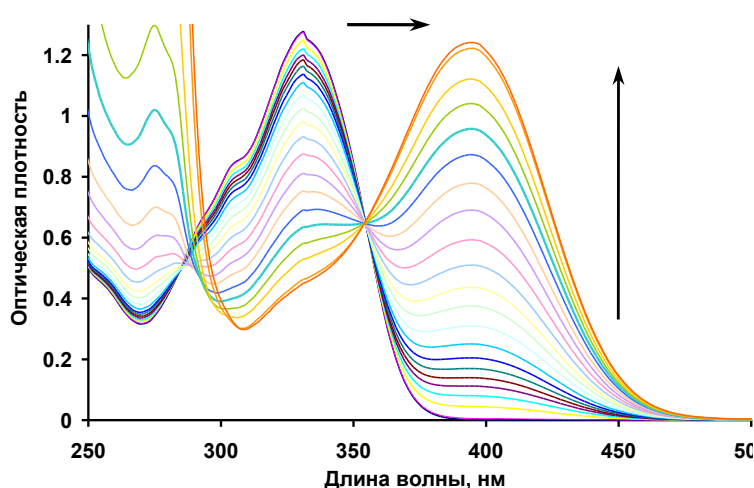


Рисунок 3.18. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **3.1** ($C_{3.1}=4.3 \cdot 10^{-5}$ М) при различной концентрации фталевой кислоты в растворе ($C_{H_2A}=0 - 1.8 \cdot 10^{-3}$ М). Растворитель – ацетонитрил, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Приведенные выше спектральные изменения аналогичны изменениям, которые наблюдались ранее при взаимодействии **3.1** с хлорной кислотой [193], приводящем к протонированию атома азота пиридинового остатка. Известно, что производные азотсодержащих стирилгетероциклов в присутствии подходящих кислот Бренстеда способны протонироваться по атому азота, что сопровождается bathochromic сдвигом длинноволновых полос электронных спектров поглощения [208-212]. Фталевая кислота в MeCN является очень слабой кислотой для которой константы кислотности по первой и второй ступеням диссоциации равны 14.3 и 29.8 соответственно [213], поэтому для полного протонирования соединения **3.1** необходим существенный избыток фталевой кислоты.

Комплексообразование

Комплексообразование **3.1** с перхлоратом калия и фталевой кислотой было изучено с использованием методов масс-спектрометрии ИЭР, спектрофотометрического титрования и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Известно, что для катионов большого диаметра и производных бензо-15-краун-5 характерно образование сэндвичевых комплексов стехиометрии 2 : 1 [214]. Для 15-краун-5-содержащего 4-стирилпиридина **3.1** было обнаружено образование устойчивых комплексов стехиометрии 2 : 1 с катионами бария в ацетонитриле [193]. Для бензо-15-краун-5 в MeCN были обнаружены комплексы с катионами калия состава 1:1 и 2:1. Краунсодержащий бензобистиазол с двумя фрагментами бензо-15-краун-5 в одной молекуле образует с катионами калия в MeCN комплекс сэндвичевой структуры состава 2:2 [215]. Образованию сэндвичевого комплекса в последнем случае способствует стэкинг-взаимодействие плоских бензобистиазольных фрагментов двух нейтральных молекул лиганда. С другой стороны, в работе [216] было обнаружено образование только комплекса состава 1:1 между бутадиенильным катионным красителем, содержащим фрагмент бензо-15-краун-5 эфира, и перхлоратом калия в ацетонитриле, что, по-

видимому, связано с тем, что в данном случае молекула лиганда является положительно заряженной и по этой причине не склонна к стекинг-взаимодействию.

Для того чтобы установить, какие типы комплексов образуются между соединением **3.1** и катионами калия, было проведено исследование продуктов их взаимодействия в MeCN с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Установлено, что в растворе лиганда **3.1** в MeCN даже при десятикратном избытке перхлората калия присутствуют комплексы как состава $\mathbf{3.1} \cdot \mathbf{K}^+$ так и $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$, причем, интенсивность пика комплекса $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$ выше, чем комплекса $\mathbf{3.1} \cdot \mathbf{K}^+$. Полученные данные свидетельствуют о том, что лиганд **3.1** способен образовывать достаточно устойчивые комплексы с катионами калия сэндвичевого типа состава $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$. Следует отметить, что в аналогичных условиях анализа в растворе лиганда **3.1** в присутствии перхлората натрия были обнаружены только комплексы состава 1:1 (Таблица 3.10).

В растворе лиганда **3.1** в MeCN, подкисленном хлорной кислотой, с помощью масс-спектрометрии ИЭР были найдены как протонированная форма соединения **3.1**, так и продукт взаимодействия **3.1** с его протонированной формой $(\mathbf{3.1})_2 \mathbf{H}^+$ (Таблица 3.10).

Для определения значений констант устойчивости комплексов **3.1** с перхлоратом калия в MeCN был применен метод спектрофотометрического титрования. Обработку данных спектрофотометрического титрования проводили с помощью программы "SPECFIT/32" в предположении, что при комплексообразовании образуются комплексы $\mathbf{3.1} \cdot \mathbf{K}^+$ и $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$. Найденные значения констант устойчивости приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.10. Пики ионов комплексов *E*-**3.1** с перхлоратами калия, натрия или хлорной кислотой в ацетонитриле, полученные методом масс-спектрометрии ИЭР.

Состав	m/z
<i>E</i> - 3.1 + $\mathbf{K}^+$	410.1 $[(\mathbf{3.1})_1(\mathbf{K}^+)_1]$, 780.9 $[(\mathbf{3.1})_2(\mathbf{K}^+)_1]$
<i>E</i> - 3.1 + $\mathbf{Na}^+$	394.3 $[(\mathbf{3.1})_1(\mathbf{Na}^+)_1]$
<i>E</i> - 3.1 + $\mathbf{H}^+$	372.3 $[(\mathbf{3.1})_1(\mathbf{H}^+)_1]$, 742.9 $[(\mathbf{3.1})_2(\mathbf{H}^+)_1]$

Расчеты с использованием полученных значений констант комплексообразования показали, что в растворе лиганда **3.1** с общей концентрацией 0.00005 М максимальная концентрация комплекса $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$ наблюдается при общей концентрации KClO_4 , равной 0.0002 М. В этом случае 45 % соединения **3.1** находится в виде комплекса $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$. При исследовании комплексообразования лиганда **3.1** с KClO_4 с помощью спектроскопии ЯМР ^1H начальная концентрация лиганда составляла 0.01 М. При этом содержание соединения **3.1** в виде комплекса $(\mathbf{3.1})_2 \cdot \mathbf{K}^+$ достигало 94 % от его общего количества.

Взаимодействие фталевой кислоты с лигандом **3.1** также было изучено с помощью метода спектрофотометрического титрования (рисунок 3.18).

Таблица 3.11. Спектральные характеристики и константы устойчивости комплексов лиганда **3.1** с катионом калия (K^+) и фталевой кислотой (H_2A); MeCN, T = 293°K.

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$ ($\Delta\lambda_{\text{погл}}$), нм	$\varepsilon \times 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lg K$	$\lambda_{\text{фл}}$ ($\Delta\lambda_{\text{фл}}$), нм	$\Phi_{\text{фл}} \times 10^{-2}$
3.1	332	2.96	-	427	1.2
3.1 ·H ⁺	398 (66)	3.23	$\lg K_{11} = 10.6 \pm 0.7$	-	-
3.1 ·K ⁺	326 (-6)	3.05	$\lg K_{11} = 3.7 \pm 0.2$	418 (-9)	0.9
(3.1) ₂ ·K ⁺	331 (-1)	6.07	$\lg K_{21} = 8.5 \pm 0.3$		
3.1 ·H ⁺ ·HA ⁻	394 (62)	2.81	$\lg K_{11} = 7.7 \pm 0.1$	545 (118)	3.4
3.1 ·H ₂ A	394 (62)	2.81	$\lg K_{11} = 4.0 \pm 0.1$	545 (118)	3.4
3.1 ·K ⁺ ·H ₂ A	329 (-3); 388 (56)	2.41; 3.19	$\lg K_{111} = 7.9 \pm 0.1$	418 (-9), 530 (103)	1.2
(3.1) ₂ ·K ⁺ ·H ₂ A	388 (56)	6.38	$\lg K_{121} = 14.0 \pm 0.17$	530 (103)	4.3

Появление ДПП с максимумом при $\lambda = 394$ нм при добавлении фталевой кислоты к раствору **3.1** может быть связано с переносом протона от фталевой кислоты к атому азота пиридинового фрагмента молекулы **3.1**. Ранее было показано [193], что соединение **3.1** легко протонируется в присутствии хлорной кислоты, при этом в спектре поглощения появляется ДПП с максимумом при $\lambda = 398$ нм. Максимумы ДПП соединения **3.1** в присутствии хлорной кислоты и фталевой кислот отличаются на 4 нм, что указывает на различие образующихся продуктов.

Взаимодействие фталевой кислоты (H_2A) с **3.1** можно выразить следующим уравнением:



Различие продуктов взаимодействия **3.1** с хлорной и фталевой кислотами может свидетельствовать о том, что второе равновесие в уравнении (3.1) смещено влево в сторону образования недиссоциированного соединения $HA^- \cdot \mathbf{3.1} \cdot H^+$. Образование подобных ионных пар в MeCN наблюдалось ранее для системы катион пиридиния – бензоат-анион [217].

Данные спектрофотометрического титрования **3.1** фталевой кислотой были обработаны с помощью программы "SPECFIT/32" с использованием в расчетах фиксированных значений показателей констант кислотности для первой и второй ступеней диссоциации фталевой кислоты [213] и следующих уравнений:





В результате были найдены значения константы устойчивости протонированной формы соединения **3.1** (уравнение 3.2), константы устойчивости комплекса **3.1**·H₂A, образующегося по уравнению 3.3, и рассчитаны константы равновесия следующих реакций: **3.1** + H₂A ↔ **3.1**·H₂A и $\text{HA}^- + \mathbf{3.1} \cdot \text{H}^+ \leftrightarrow \mathbf{3.1} \cdot \text{H}_2\text{A}$ (таблица 3.11). Расчет состава раствора в процессе титрования с использованием найденных значений констант устойчивости комплексов показал, что преимущественно образуется недиссоциированный комплекс **3.1**·H₂A, тогда как концентрация свободной протонированной формы **3.1**·H⁺ невысока.

Анализ данных спектрофотометрического титрования раствора комплексов лиганда **3.1** с перхлоратом калия фталевой кислотой (рисунок 3.19) проводился с учетом найденных ранее значений констант устойчивости комплексов (**3.1**)₂·K⁺ и **3.1**·K⁺ и их спектров поглощения. Оказалось, что в процессе титрования образуются как минимум два смешанных комплекса различной стехиометрии. При малых концентрациях фталевой кислоты преобладает комплекс состава (**3.1**)₂·K⁺·H₂A, в котором две молекулы лиганда связаны с одной стороны катионом калия, а с другой стороны - одной молекулой кислоты. В спектре поглощения этого комплекса имеются две длинноволновые полосы с максимумами поглощения, соответствующими поглощению протонированной и непротонированной форм лиганда **3.1**. По-видимому, в данном комплексе одна молекула лиганда **3.1** протонируется одной карбоксильной группой фталевой кислоты, а вторая молекула **3.1** образует водородную связь со второй карбоксильной группой фталевой кислоты. Подтверждением данного предположения является тот факт, что присоединение фталевой кислоты к комплексу (**3.1**)₂·K⁺ более эффективно (lgK₁₂₁-lgK₂₁=5.5), чем присоединение фталевой кислоты к молекуле **3.1** (lgK₁₁=4.0). Увеличение концентрации фталевой кислоты в растворе приводит к образованию еще одного смешанного комплекса. Этим комплексом может быть либо **3.1**·K⁺·H₂A, либо (**3.1**)₂·K⁺·(H₂A)₂, однако точного выбора нам сделать не удалось из-за сложности рассматриваемой системы, поэтому в таблице 3.11 приведена константа устойчивости более простого по составу комплекса **3.1**·K⁺·H₂A (схема 3.16).

На основании данных спектрофотометрического титрования и полученных констант устойчивости комплексов с использованием программы "SPECFIT/32" были рассчитаны спектры поглощения комплексов лиганда **3.1** с катионами калия и фталевой кислотой (рисунок 3.20).

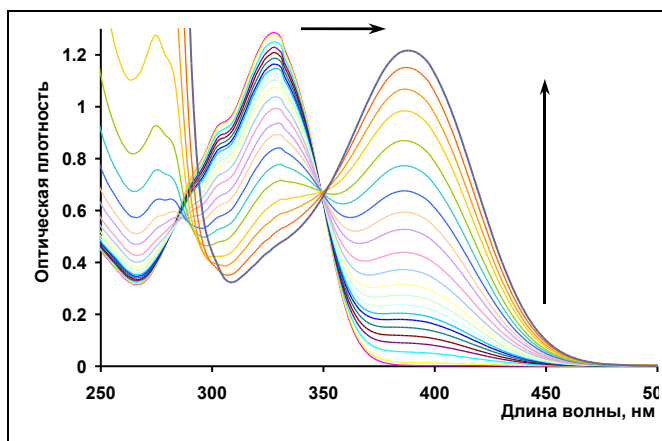


Рисунок 3.19. Электронные спектры поглощения раствора комплекса лиганда **3.1** ($C_{3.1} = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) с K^+ ($C_{\text{K}^+} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) при различной концентрации фталевой кислоты в растворе ($C_{\text{H}_2\text{A}} = 0 - 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Растворитель – ацетонитрил, $T = 20 \pm 1^\circ \text{C}$.

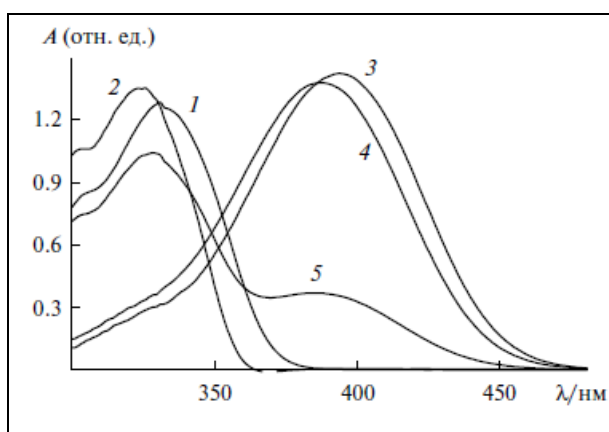


Рисунок 3.20. Теоретические спектры поглощения раствора лиганда **3.1** (1) и его комплексов с катионом калия и фталевой кислотой: $(3.1)_2 \cdot \text{K}^+$ (2), $3.1 \cdot \text{H}_2\text{A}$ (3), $3.1 \cdot \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{A}$ (4) и $(3.1)_2 \cdot \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{A}$, рассчитанные по данным спектрофотометрического титрования.

На рисунке 3.21 приведены оптимизированные пространственные структуры комплексов лиганда **3.1** с катионами калия и фталевой кислотой, рассчитанные методом молекулярной механики ММ+.

С использованием полученных констант комплексообразования было рассчитано количество связываемых лигандом **3.1** катионов K^+ в присутствии и в отсутствие фталевой кислоты. Из рисунка 3.22 видно, что при увеличении концентрации фталевой кислоты в системе, содержащей постоянное общее количество лиганда **3.1** и перхлората калия, происходит уменьшение концентрации свободных катионов K^+ (кривая 1). Координация молекулы фталевой кислоты димерным комплексом $(3.1)_2 \cdot \text{K}^+$ приводит к дополнительной стабилизации последнего.

Схема 3.16

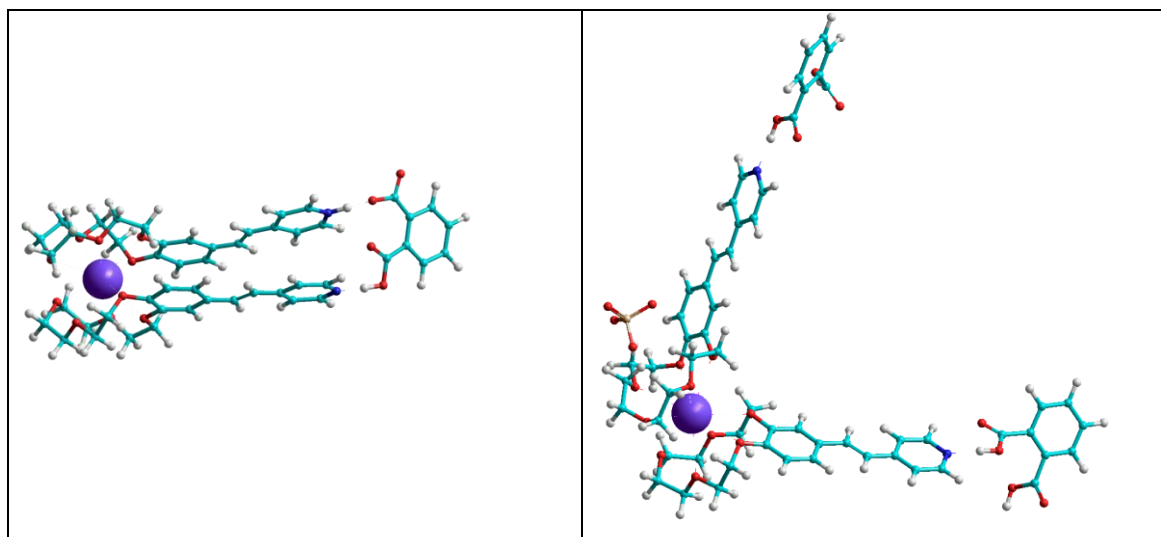
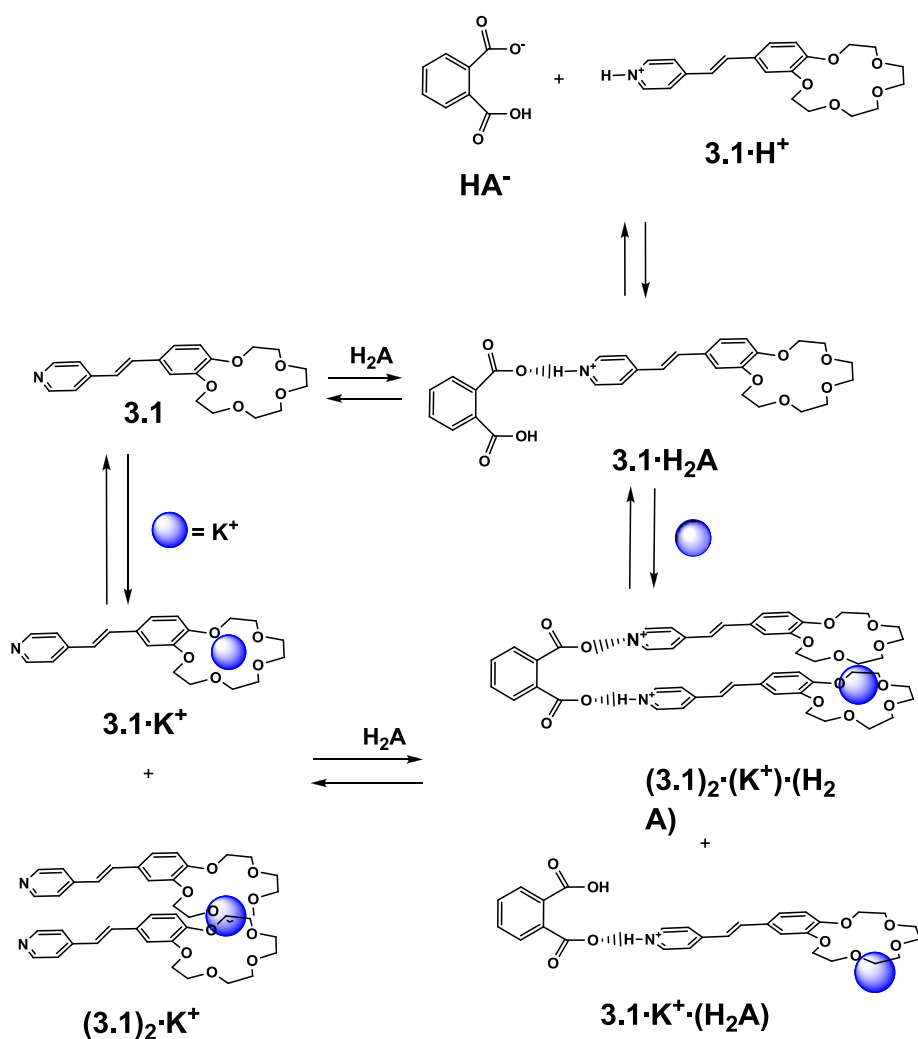
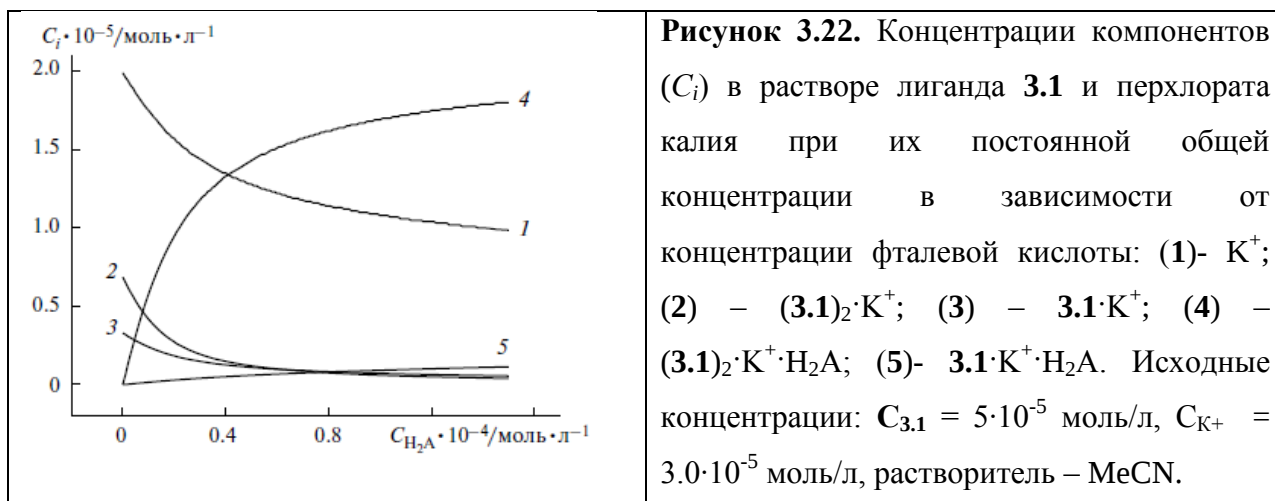


Рисунок 3.21. Оптимизированные структуры комплексов лиганда **3.1** с катионом калия и фталевой кислотой: $(\text{3.1})_2 \cdot \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{A}$ (слева), $(\text{3.1})_2 \cdot \text{K}^+ \cdot (\text{H}_2\text{A})_2$ (справа) по данным расчетов методом MM+.



Спектрально-люминесцентные свойства.

Для изучения влияния структурной организации молекул на их флуоресцентные характеристики были измерены спектры испускания флуоресценции и рассчитаны квантовые выходы флуоресценции лиганда **3.1** и его комплексов с катионами калия и фталевой кислотой.

Как известно, флуоресценция и фотоизомеризация являются двумя конкурирующими процессами и затруднение вращения вокруг центральной двойной связи должно приводить к увеличению квантового выхода флуоресценции [218-221]. Ранее было показано [222], что в растворе лиганда **3.1** в MeCN протекает достаточно эффективный процесс *транс-цис*-фотоизомеризации ($\phi_{E \rightarrow Z} = 0.45$). Поэтому не удивительно, что значение квантового выхода флуоресценции для этого соединения довольно низкое $\phi_{fl} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ (таблица 3.11).

Добавление перхлората калия в раствор лиганда **3.1** вызывает гипсохромный сдвиг максимума спектра испускания на 9 нм (рисунок 3.22). Было показано, что комплексообразование по краун-эфирному фрагменту с катионом K^+ приводит к незначительному снижению квантового выхода флуоресценции лиганда **3.1**, что может быть связано с увеличением путей колебательной релаксации возбужденного состояния в "сэндвичевом" комплексе $(3.1)_2 \cdot K^+$.

Образование комплекса $3.1 \cdot H_2A$ с фталевой кислотой приводит к существенному сдвигу λ_{max}^{fl} лиганда **3.1** в красную область на 118 нм (рисунок 3.22). Значение квантового выхода флуоресценции возрастает приблизительно в 3 раза и составляет $\phi_{fl} = 3.4 \cdot 10^{-2}$. Как было показано ранее [222], протонирование лиганда **3.1** способствует уменьшению квантового выхода фотоизомеризации и, как следствие, увеличению вероятности излучательной дезактивации возбужденного состояния через флуоресценцию.

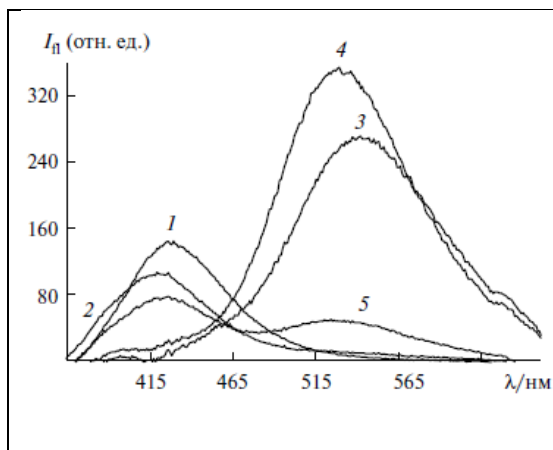


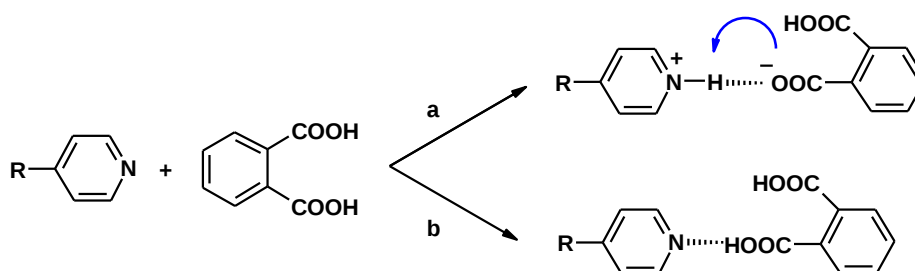
Рисунок 3.22. Спектры испускания флуоресценции лиганда **3.1** (1) и его комплексов с катионом K^+ и фталевой кислотой: **(3.1) $_2$ · K^+** (2), **3.1· H_2A** (3), **3.1· K^+ · H_2A** (4) и **(3.1) $_2$ · K^+ · H_2A** (5). ($C_{3.1}=9.5 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{ex}=330$ нм, растворитель—ацетонитрил, температура $20 \pm 1^\circ C$.)

Как видно из рисунка 3.22, спектр испускания комплекса **(3.1) $_2$ · H_2A · K^+** имеет две широкие полосы с $\lambda_{max}^{фл} = 418$ нм и $\lambda_{max}^{фл} = 530$ нм; это может свидетельствовать о том, что в комплексе протонирована только одна молекула лиганда **3.1**, а вторая молекула связана с фталевой кислотой лишь водородной связью (схема 3.16). При протонировании обеих молекул лиганда **3.1** следовало бы ожидать появления только одной полосы испускания с максимумом около 530 нм. Образование данного комплекса не приводит к разгоранию флуоресценции, и значение квантового выхода флуоресценции данного комплекса примерно соответствует значению квантового выхода свободного лиганда **3.1**.

При образовании комплекса состава **3.1· H_2A · K^+** флуоресценция разгорается более чем в 3.5 раза (рисунок 3.22, таблица 3.11). В этом случае лиганд **3.1** в комплексе протонирован, что, как показано выше, увеличивает вероятность дезактивации возбужденного состояния через флуоресценцию. Координация катиона K^+ по краун-эфирному фрагменту, по-видимому, также способствует увеличению эффективности флуоресценции за счет уменьшения подвижности краун-эфира и, как следствие, уменьшения эффективности тепловой релаксации возбужденного состояния.

На основании полученных результатов можно предположить, что взаимодействие дикарбоновых кислот с гетероциклическими основаниями может протекать по двум путям (схема 3.17).

Схема 3.17



В первом случае (*путь а*) наблюдается полное отчуждение протона от карбоксильной группы и присоединение его к гетероциклическому остатку. При этом происходит протонирование пиридинового гетероцикла, что сопровождается большим bathochromic сдвигом длинноволновой полосы поглощения. Данная ситуация характерна для комплексов $3.1 \cdot H_2A$ и $3.1 \cdot H_2A \cdot K^+$, в которых все лиганды протонированы. Во втором случае (*путь b*) ассоциация происходит за счет образования водородной связи между гетероциклом и атомом водорода карбоксильной группы. Такая координация может и не приводить к существенным изменениям в спектрах поглощения. Второй случай частично реализуется в комплексах $(3.1)_2 \cdot A$ и $(3.1)_2 \cdot A \cdot K^+$, в котором лишь одна молекула лиганда протонирована, а вторая связана с карбоксильной группой фталевой кислоты посредством водородной связи.

Возможность протонирования пиридинового гетероцикла либо образования водородной связи при взаимодействии лиганда **3.1** с кислотами должна определяться силой кислот и, следовательно, легкостью их кислотной диссоциации. Поскольку диссоциация двухосновных кислот происходит ступенчато, причем константа диссоциации по первой ступени выше, чем по второй, логично предположить, что при определенном сочетании констант диссоциации протонирование лиганда будет происходить только в результате диссоциации по первой ступени, а со вторым протоном будет возможно только образование водородной связи. Очевидно, что в смешанных комплексах лиганда **3.1** с перхлоратом калия и фталевой кислотой реализуются оба эти взаимодействия.

Рентгеноструктурный анализ.

Дополнительным доказательством координации 4-стирилпиридина с фталевой кислотой являются данные рентгеноструктурного анализа. Нам удалось подобрать условия для получения кристалла комплекса $3.6 \cdot H_2A$ и изучить структуру этого комплекса методом РСА. В присутствии кислоты происходит образование комплекса, состоящего из одной молекулы **3.6** и одной молекулы фталевой кислоты, причем один из протонов последней связан ковалентной связью с атомом азота пиридинового фрагмента и водородной связью с карбонильным атомом кислорода. Состав и строение независимой части кристаллической ячейки показаны на рисунке 3.23.

Кристалл комплекса $3.6 \cdot H_2A$ образован двумя структурными единицами – протонированным стирилпиридином и анионом одноосновного остатка фталевой кислоты. В анионе протон карбоксильной группы Н(2), преимущественно связанный с атомом О(4), вовлечен во внутримолекулярную водородную связь с атомом О(6) депротонированного карбоксилата.

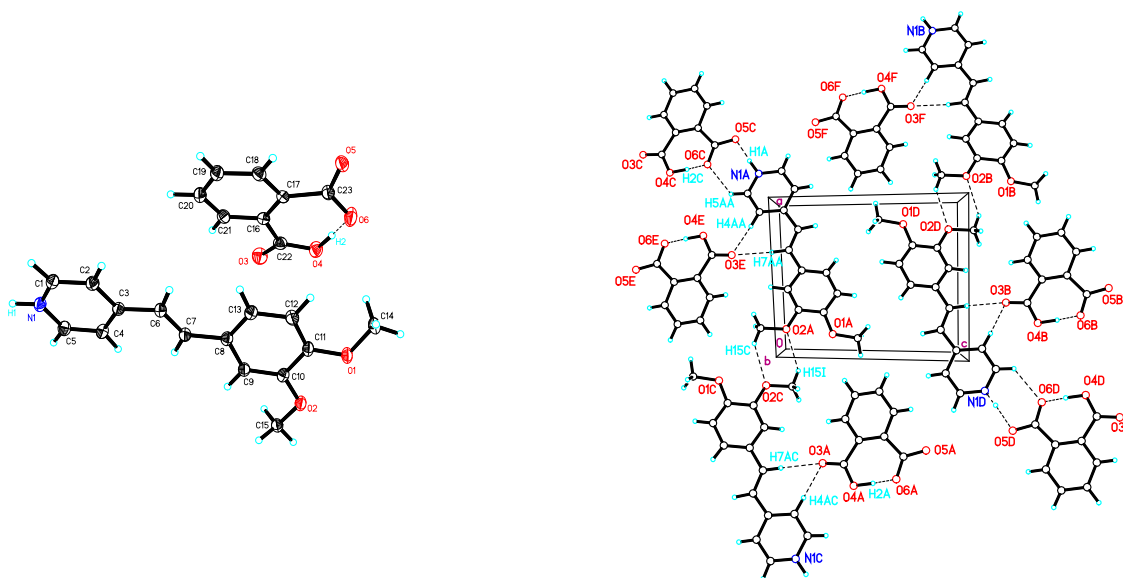


Рисунок 3.23. Строение комплекса $3.6 \cdot \text{H}_2\text{A}$ по данным РСА. Неводородные атомы показаны эллипсоидами тепловых колебаний с вероятностью 50% (слева). Кристаллическая упаковка $3.6 \cdot \text{H}_2\text{A}$ (справа), вид перпендикулярно кристаллической оси b . Водородные связи показаны штриховыми линиями.

Параметры этой водородной связи следующие: расстояние $\text{O}(6) \dots \text{H}(2)$ 1.32(3) Å, угол $\text{O}(4)-\text{H}(2) \dots \text{O}(6)$ 177(1)°, длины связей $\text{O}(3)-\text{C}(22)$ и $\text{O}(4)-\text{C}(22)$ в карбоксильной группе равны 1.221(1) и 1.304(1) Å соответственно, а длины связей $\text{O}(5)-\text{C}(23)$ и $\text{O}(6)-\text{C}(23)$ в депротонированной карбоксильной группе – 1.248(1) и 1.304(1) Å соответственно, что вполне согласуется с локализацией атома водорода $\text{H}(2)$ при атоме кислорода $\text{O}(4)$.

Катион имеет характерные особенности, свойственные как стирильным красителям, так и предшествующим им основаниям. Он является почти плоским. Двугранный угол между плоскостью пиридинового цикла и плоскостью этиленового фрагмента $\text{C}(3)-\text{C}(6)=\text{C}(7)-\text{C}(8)$ составляет 4.0°, между последней плоскостью и плоскостью бензольного кольца 10.4°, а между плоскостями пиридинового и бензольного колец 14.0°. Такая геометрия соответствует хорошим условиям делокализации π -электронной плотности по всему катиону. Тем не менее, как и обычно, этиленовая связь существенно локализована и составляет 1.342(1) Å, тогда как обе одинарные связи $\text{C}(3)-\text{C}(6)$ и $\text{C}(7)-\text{C}(8)$ имеют длину 1.461(1) Å. Распределение длин связей в пиридиновом цикле указывает на существенный вклад *пара*-хиноидной структуры. Последовательность связей в цепи $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ [длины связей 1.342(1), 1.377(2), 1.403(1) Å соответственно] практически такая же, как и в цепи $\text{N}(1)-\text{C}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ [длины связей 1.348(1), 1.372(2), 1.408(1) Å соответственно]. В бензольном кольце отмечается чередование связей по одной его половине – $\text{C}(8)-\text{C}(9)-\text{C}(10)-\text{C}(11)$ [1.409(1), 1.381(1), 1.412(1) Å] и практически полная их делокализация по другой половине $\text{C}(8)-\text{C}(13)-\text{C}(12)-\text{C}(11)$ [1.395(2), 1.391(2), 1.387(2) Å]. Как и обычно,

отмечается такая деформация внешних валентных углов при атомах C(10) и C(11), которая противоречит существованию стерического отталкивания между орто-заместителями (атомами кислорода O(1) и O(2)). Действительно, углы O(1)-C(11)-C(10) и O(2)-C(10)-C(11), которые должны бы быть увеличены вследствие указанного стерического отталкивания, в действительности значительно уменьшены и составляют 115.48(9) и 115.62(9)° соответственно, тогда как углы O(1)-C(11)-C(12) и O(2)-C(10)-C(9), напротив, значительно увеличены и составляют соответственно 125.2(1) и 124.8(1)°. Такая деформация геометрии стирилового фрагмента обусловлена сопряжением и вовлечением в это сопряжение неподеленных электронных пар атомов кислорода, находящихся на *p*-орбиталях. При этом совокупный электронный эффект двух метоксигрупп, одна из которых находится в *пара*-положении, а другая в *мета*-положении к этиленовому заместителю бензольного кольца, порождает обсуждавшееся выше несимметричное распределение связей в этом кольце и указанную деформацию валентных углов.

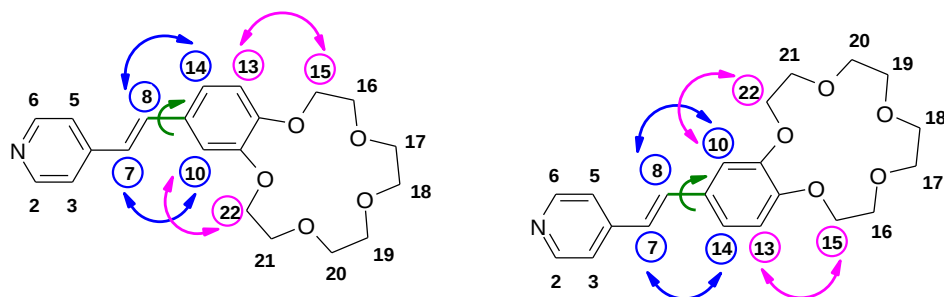
В кристалле комплекс **3.6**•H₂A образует слои, состоящие из бесконечных лент связанных водородными связями катионов и анионов, (рисунок 3.23). Катион (типа А) и анион (типа С) связаны между собой парой водородных связей N(1A)-H(1A)...O(5C) и O(6C)...H(5AA)-C(5A) с геометрией N...H и N-H...O 1.70(2) Å и 174.9(8)°. Кроме того, соседний анион (типа Е) образует с этим же катионом (типа А) слабые водородные связи O(3E)...H(4AA)-C(4E) и O(3E)...H(7AA)-C(7E) с параметрами O...H и C-H...O 2.48(3) Å и 155.6(9)° для первого и 2.35(3) Å и 160.9(9)° для второго из них. Два соседних катиона (типа А и типа С) также образуют центросимметричную пару за счет слабых взаимодействий типа O(2A)...H(15I)-C(15I) с геометрическими параметрами 2.42(3) Å и 142(1)°. Все эти взаимодействия повторяются в симметрически связанных структурных единицах кристалла. Соседние слои в кристалле, по-видимому, объединены главным образом ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, поскольку отсутствует сколько-нибудь значимое взаимное проектирование сопряженных фрагментов структурных единиц друг на друга.

Спектроскопия ЯМР.

Данные спектроскопии ЯМР (¹H, COSY, NOESY, ROESY) были использованы для установления особенностей структуры лиганда **3.1** и его комплексов с перхлоратом калия и фталевой кислотой. На основании величины константы спин-спинового взаимодействия для протонов при двойной C=C связи, равной 16.3 Гц, был сделан вывод о том, что лиганд **3.1** в растворе существует в виде *E*-изомера. Полное соотнесение сигналов протонов в спектрах ЯМР ¹H как лиганда, так и его комплексов производили на основании данных двумерной спектроскопии (COSY, NOESY (для **3.1**, (3.1)₂•K⁺ и (3.1)₂•H₂A), ROESY (для

3.1• $\text{H}_2\text{A}\cdot\text{K}^+$). Анализ спектра COSY свободного лиганда **3.1**, отражающего спин-спиновые взаимодействия протонов, показал наличие кросс-пиков протонов ароматической части лиганда H(2), H(6) и H(3), H(5); H(7) и H(8), H(13) и H(14), а также протонов краун-эфирного фрагмента H(15) и H(16), H(22) и H(21). На основании корреляций в спектрах COSY, а также кросс-пиков H(10) и H(22), H(13) и H(15) в спектрах NOESY лиганда **3.1** (рисунок 3.24), отражающих пространственное взаимодействие протонов краун-эфирной части молекулы с ароматической, показано, что сигнал протона H(22) краун-эфира проявляется в более слабом поле, чем сигнал протона H(15). Однако при взаимодействии лиганда с перхлоратом калия и фталевой кислотой с образованием комплексов $(\mathbf{3.1})_2\cdot\text{K}^+$, $(\mathbf{3.1})_2\cdot\text{H}_2\text{A}$ и $(\mathbf{3.1})_2\cdot\text{H}_2\text{A}\cdot\text{K}^+$ происходит сдвиг сигнала протона H(22) в область сильных полей. Присутствие в спектре NOESY лиганда **3.1** кросс-пиков протонов H(8) и H(10), H(8) и H(14), H(7) и H(10), H(7) и H(14) позволило предположить существование в растворе смеси двух конформеров лиганда, что может быть обусловлено затрудненным вращением фрагментов молекулы вокруг одинарной связи C–C, расположенной между двойной связью и бензо-15-краун-5-эфиром (схема 3.18). В случае комплексов были также обнаружены аналогичные кросс-пики в спектрах NOESY (ROESY), из чего можно сделать вывод, что в процессе комплексообразования участвуют оба конформера (рисунок 3.25, схема 3.18).

Схема 3.18. Ключевые корреляции протонов конформеров лиганда **3.1** в спектрах ЯМР ^1H - ^1H NOESY.



При добавлении перхлората калия в раствор лиганда **3.1** происходят изменения в спектре ЯМР ^1H (таблица 3.12). При соотношении $\mathbf{3.1}:\text{K}^+ = 2:1$ наиболее значительные слабopольные сдвиги сигналов протонов ($\Delta\delta_{\text{H}}$) отмечены для групп протонов краун-эфира H(17)–H(20). В то же время сигналы протонов H(10), H(13), этиленового и гетероциклического фрагментов, а также протона краун-эфира H(22) сдвигаются в сильное поле. Характерные изменения положений сигналов протонов позволили приписать образуемому комплексу "сэндвичевую" структуру $(\mathbf{3.1})_2\cdot\text{K}^+$ с расположением хромофорных систем **3.1** в стопке друг над другом благодаря межмолекулярным π,π -взаимодействиям (схема 3.16).

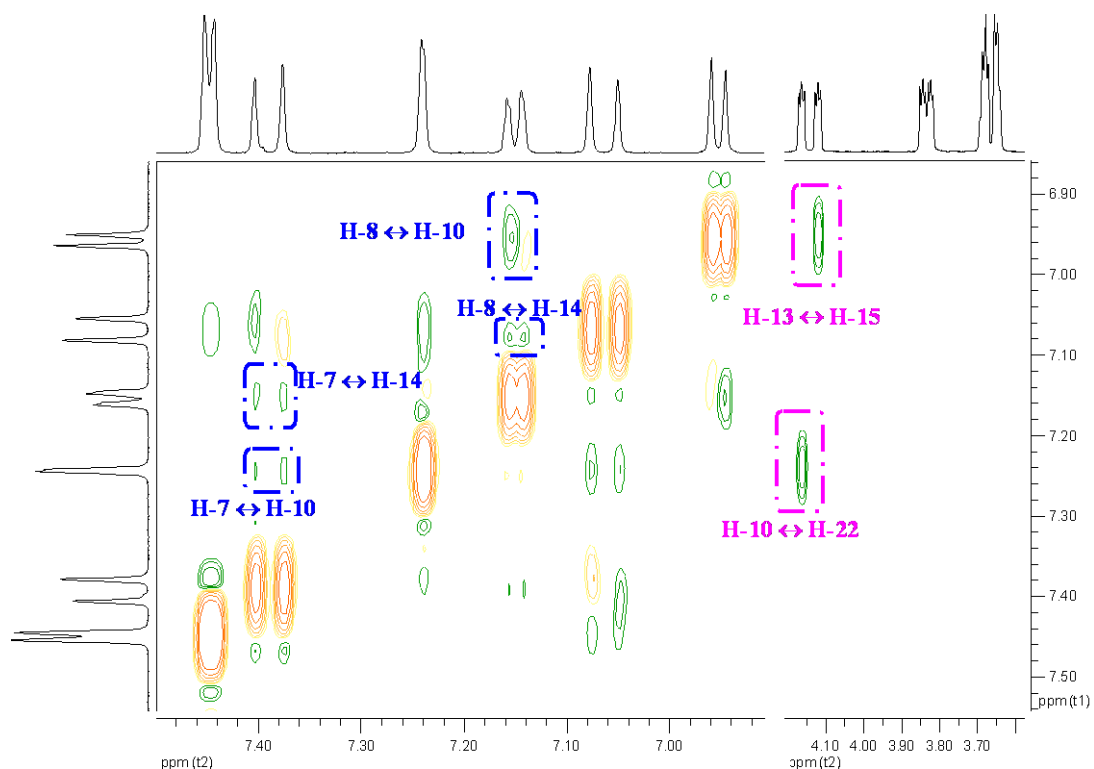


Рисунок 3.24. Спектр ЯМР ^1H - ^1H NOESY (CD_3CN) лиганда **3.1**; $\text{C}_{3.1}=1\cdot 10^{-2}\text{M}$.

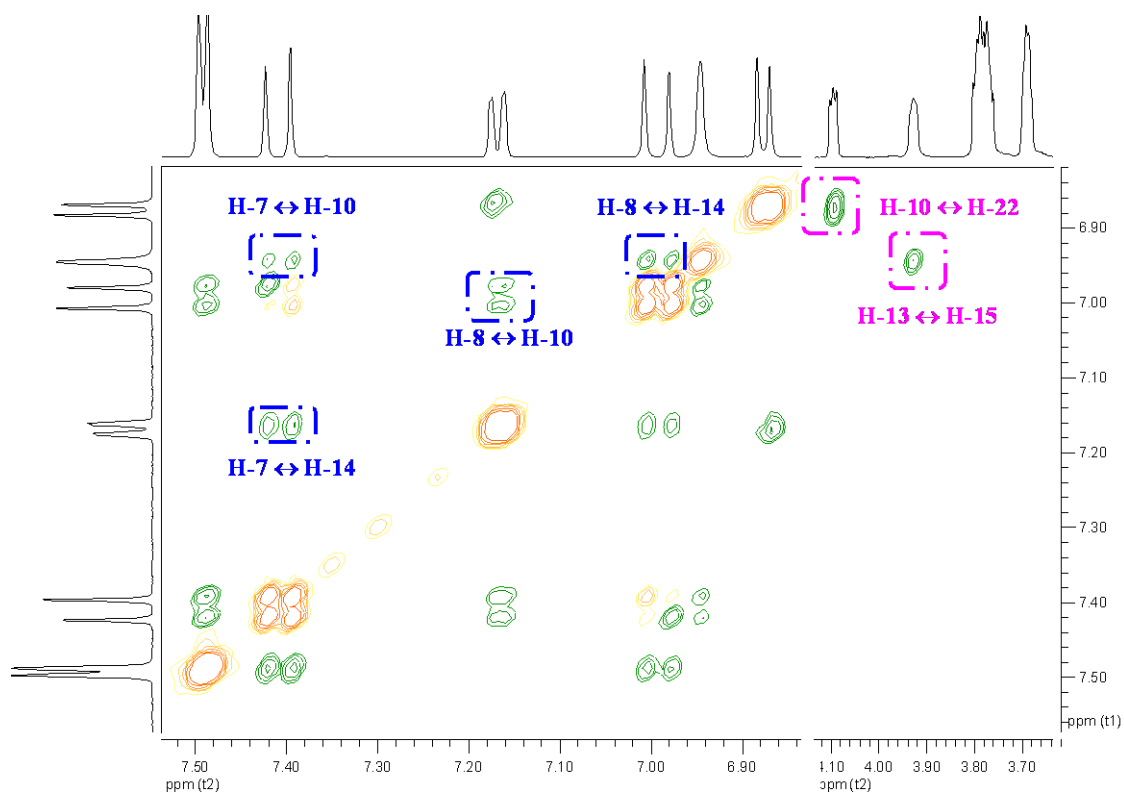


Рисунок 3.25. Спектр ЯМР ^1H - ^1H NOESY (CD_3CN) комплекса $(\mathbf{3.1})_2\cdot\text{H}_2\text{A}\cdot\text{K}^+$, $\text{C}_{3.1}=1\cdot 10^{-2}\text{M}$.

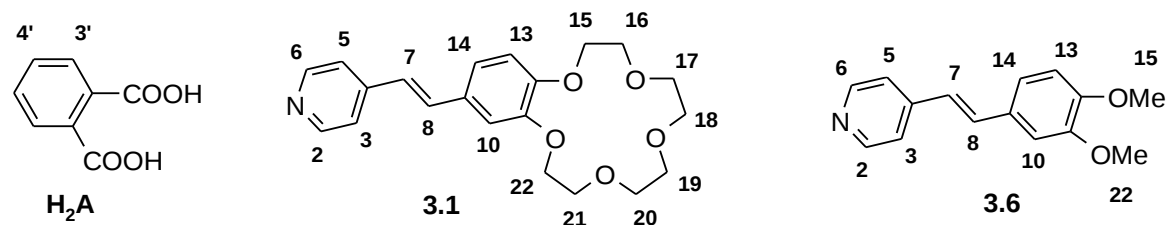
Избыток перхлората калия в растворе лиганда **3.1** приводит к изменению картины комплексообразования, что отражается в спектрах ЯМР ^1H . При соотношении **3.1** : K^+ = 1

: 5 наблюдается исчезновение сильнополюсных сдвигов сигналов протонов Н(2), Н(3), Н(10), Н(13) и Н(14) ароматической части и протонов этиленовой связи Н(7), Н(8) молекулы лиганда **3.1**. При этом сигналы протонов Н(15) и Н(17)—Н(20) краун-эфирного фрагмента остаются сдвинутыми в слабые поля, что свидетельствует о координации катионов калия по данному фрагменту (таблица 3.12). Характер химических сдвигов позволил предположить, что в растворе существует комплекс **1**•K⁺ состава 1 : 1.

Добавление фталевой кислоты в раствор **1** в соотношении **1** : H₂A = 2 : 1 приводит к наиболее заметным изменениям положения сигналов протонов гетероциклической части и протона Н(7) двойной связи в спектре ЯМР ¹H (таблица 3.12). Это соответствует схеме взаимодействия кислоты с лигандом, предложенной на основании оптических исследований (схема 3.16). Действительно, образование ассоциата "*лиганд - фталевая кислота*" при помощи водородной связи оказывает влияние прежде всего на положение сигналов гетероциклических протонов. Для протонов фталевой кислоты большой сдвиг сигнала протона Н(3') также подтверждает взаимодействие ее с пиридиновым фрагментом **3.1**.

При добавлении перхлората калия к раствору в MeCN комплекса лиганда **3.1** с фталевой кислотой происходит смещение практически всех сигналов протонов лиганда **3.1** в сильное поле (таблица 3.12). Только сигналы протонов Н(13) и Н(14), Н(17)—Н(20) краун-эфирного фрагмента смещаются в слабые поля, что подтверждает комплексообразование катиона K⁺ по краун-эфирному фрагменту. Сильнополюсные сдвиги сигналов протонов лиганда **3.1** объясняются образованием "сэндвичевого" комплекса, структура которого представлена на схеме 3.16. В комплексе (**3.1**)₂•H₂A•K⁺ две хромофорные молекулы оказывают анизотропное влияние друг на друга, что и приводит к сдвигу сигналов протонов в сильные поля. Таким образом, данные спектроскопии ЯМР полностью согласуются с результатами оптических исследований лиганда **3.1**.

Таблица 3.12. Изменение химических сдвигов протонов ($\Delta\delta_{\text{H}}$) в спектре ЯМР ^1H лигандов **3.1** и **3.6** в присутствии фталевой кислоты (H_2A) и KClO_4 ^a



Состав анализируемой смеси	$\Delta\delta_{\text{H}}$, м.д.													
	H(2)	H(3)	H(7)	H(8)	H(10)	H(13)	H(14)	H(22)	H(15)	H(16), H(21)	H(17), H(20)	H(18), H(19)	H(3')	H(4')
3.1 : K^+ (2:1)	-0.03	-0.05	-0.04	-0.05	-0.14	-0.07	-0.02	-0.10	-0.07	-0.03	0.05	0.02	-	-
3.1 : K^+ (1:1)	-0.04	-0.06	-0.04	-0.06	-0.17	-0.07	-0.01	-0.09	-0.09	-0.04	0.07	0.03	-	-
3.1 : K^+ (1:2)	-0.03	-0.05	-0.03	-0.04	-0.12	-0.04	0.01	-0.06	-0.04	-0.04	0.07	0.03	-	-
3.1 : K^+ (1:5)	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.03	0.02	0.04	0.00	0.04	-0.02	0.07	0.04	-	-
3.1 : H_2A (2:1)	0.08	0.20	0.11	0.03	-0.04	0.00	0.05	-0.02	0.05	0.05	0.08	0.08	0.50	0.00
3.1 : H_2A (1:1)	0.06	0.24	0.11	-0.02	-0.12	-0.05	0.02	-0.09	0.02	0.03	0.07	0.07	0.35	-0.03
3.1 : H_2A : K^+ (2:1:1) ^b	-0.11	-0.16	-0.06	-0.02	-0.13	0.02	0.04	-0.11	0.00	-0.04	0.08	0.01	0.03	0.05
3.6 : H_2A (2:1)	0.08	0.25	0.17	0.09	0.04	0.03	0.06	0.01	0.02	-	-	-	0.45	-0.03
3.6 : H_2A : K^+ (2:1:1)	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	0.00	0.01

^a Растворитель — CD_3CN , температура 293 К, $\text{C}_{3.1} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $\text{C}_2 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{Л}}$. ^b $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A}:\text{K}^+} - \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A} (2:1)}$.

Таблица 3.13. Изменение химических сдвигов атомов углерода ($\Delta\delta_C$) в спектре ЯМР ^{13}C лиганда **3.1** в присутствии фталевой кислоты (H_2A) и KClO_4 ^a

Соотноше ние реагентов	$\Delta\delta_{\text{C}}$, м.д.														
	C(2)	C(3)	C(4)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15), C(22)	C(16), C(21)	C(17), C(20)	C(18), C(19)
3.1:K⁺ (2:1)	-0.08	- 0.01	-0.2	- 0.29	0.38	0.40	-0.49	-1.4	-1.29	-0.45	0.25	-1.48 -1.34	-1.72	-1.87	-2.03
3.1:H₂A (2:1)	-4.54	0.96	4.84	3.83	- 1.47	- 0.71	-0.10	0.54	-0.25	-0.37	0.85	-0.33 -0.19	-0.10 0.00	-0.23	-0.18
3.1:H₂A (1:1)	-5.44	1.16	5.49	4.64	- 1.68	- 0.85	-0.12	1.01	-0.29	-0.42	0.97	-0.38 -0.24	-0.13 -0.03	-0.29	-0.23
3.1:H₂A:K⁺ (2:1:1) ^b	2.10	- 0.43	- 2.00	- 1.94	0.91	0.68	-0.19	-1.73	-0.96	-0.16	0.06	-1.00 -1.06	-1.54	-1.51	-1.73

^a Растворитель — CD_3CN , температура 293 К, $\text{C}_{3.1} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $\Delta\delta_C = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_L$. ^b $\Delta\delta_C = \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A}:\text{K}^+} - \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A} (2:1)}$.

Таблица 3.14. Изменение химических сдвигов атомов углерода ($\Delta\delta_C$) в спектре ЯМР ^{13}C фталевой кислоты (H_2A) в супрамолекулярных комплексах^a

Соотношение реагентов	$\Delta\delta_C$, м.д.			
	COOH	C(2')	C(3')	C(4')
3.1 : H_2A (2:1)	-4.54	2.22	0.68	1.90
3.1 : H_2A (1:1)	-5.44	2.44	0.12	1.97
3.1 : H_2A : K^+ (2:1:1) ^b	2.10	-	-	0.06
		0.12	0.39	

^a Растворитель — CD_3CN , температура 293 К, $\text{C}_{3.1} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $\Delta\delta_C = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{H}_2\text{A}}$.^b

$\Delta\delta_C = \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A}:\text{K}^+} -$

$- \delta_{3.1:\text{H}_2\text{A}} (2:1)$.

Также были проанализированы изменения, которые происходят в спектрах ЯМР ^1H гетарилфенилэтена **3.6**, содержащего вместо краун-эфирного фрагмента две метоксигруппы (таблица 3.12), при добавлении в раствор этого лиганда соли калия и фталевой кислоты. Добавление фталевой кислоты в раствор гетарилфенилэтена **3.6** в соотношении **3.6** : H_2A = 2 : 1 приводит к изменениям, аналогичным наблюдаемым в спектре ЯМР ^1H для лиганда **3.1**. Добавление перхлората калия не оказывает никакого влияния на положение сигналов протонов лиганда **3.6** и фталевой кислоты. Поскольку не содержащий краун-эфирного фрагмента лиганд не способен к координации с катионами металлов, то и образование ассоциатов, содержащих лиганд **3.6**, K^+ и фталевую кислоту не наблюдается.

В спектре ЯМР ^{13}C калиевого комплекса $(\text{3.1})_2 \cdot \text{K}^+$ наблюдается смещение сигналов ядер ^{13}C всех метиленовых групп краун-эфира в сильное поле. Значение $\Delta\delta_C = 1.48\text{--}2.03$ м.д. типично для комплексообразования краун-эфиров [223] (таблица 3.13 и 3.14). Наиболее значительно смещаются в сильное поле сигналы ядер ^{13}C бензольного цикла C(11) и C(12) (-1.4 и -1.29 м.д.), в меньшей степени — сигналы ядер ^{13}C пиридинового остатка и двойной связи. Координация фталевой кислоты по атому азота пиридинового цикла приводит к обратной картине по сравнению с комплексообразованием с участием краун-эфира: наблюдается смещение сигналов ядер ^{13}C пиридинового фрагмента и двойной связи, в то время как сигналы макроцикла смещаются незначительно. Образование сложного комплекса с участием как краун-эфирного фрагмента, так и пиридина сопровождается в спектре ЯМР ^{13}C смещением положения всех сигналов углерода исходного лиганда. По-видимому, значения $\Delta\delta_C$ для sp^2 -гибридизованных атомов углерода определяются главным образом двумя факторами. Первый фактор связан с уменьшением кратности связей $\text{O}-\text{C}_{(\text{Ar})}$ в результате переключения неподеленных пар электронов двух атомов кислорода от

сопряжения с π -системой бензольного цикла к координации катиона калия. Вторым фактором — перераспределение электронной плотности на всем хромофоре с чередованием ее уменьшения и увеличения соответственно на четных и нечетных атомах, вызванное комплексообразованием. Чувствительность ядер ^{13}C к анизотропным эффектам мала по сравнению с ядрами ^1H , и экранирование ядер ^{13}C не наблюдается.

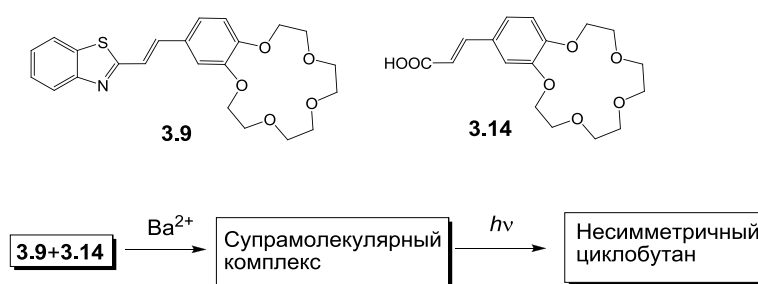
Таким образом, результаты исследований методами УФ-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии ИЭР и рентгеноструктурного анализа продемонстрировали возможность организации гетарилфенилэтена, фталевой кислоты и катионов калия в единую супрамолекулярную систему с участием двух центров связывания лиганда: краун-эфира и гетероциклического остатка, причем присутствие катионов калия оказывает существенное влияние на устойчивость и состав образующихся комплексов. В образовании ансамбля участвуют два типа нековалентных взаимодействий: водородные связи между гетероциклическим остатком и карбоновой кислотой, а также координационные взаимодействия между катионом металла и атомами кислорода краун-эфирного фрагмента. Предложенный принцип организации может быть распространен также и на другие типы металлов, если в состав макроциклического лиганда ввести гетероатомы азота или серы. Изменение гетероциклического фрагмента также приведет к изменению положения полос поглощения и эмиссии супрамолекулярного комплекса, прочности координации с карбоновыми кислотами.

Значительные оптические изменения при связывании дикарбоновых кислот с гетарилфенилэтенами свидетельствуют о возможности применения этих соединений в качестве оптических сенсоров на карбоновые кислоты.

3.4.3. Супрамолекулярные ансамбли на основе двух различных молекул гетарилфенилэтенов.

В данном разделе представлены результаты изучения супрамолекулярной агрегации двух различных краунсодержащих алкенов — 2-стирилбензотиазола **3.9** и производного коричной кислоты **3.14** — в ацетонитриле в присутствии катионов бария (Схема 3.19).

Схема 3.19

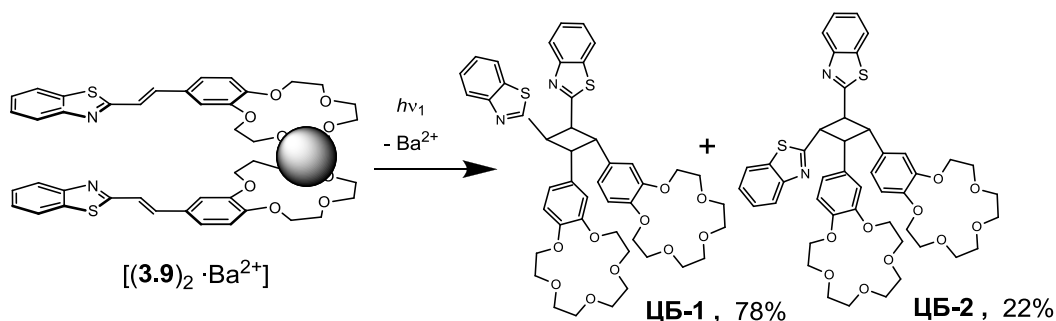


Соединения **3.9** и **3.14** по отдельности образуют комплексы различного состава с катионами бария.

Как установлено методом спектрофотометрического титрования, 2-стирилбензотиазол **3.9** с катионами бария в ацетонитриле образует комплекс $[(\mathbf{3.9})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ ($\log K_{12} = 10.8 \pm 0.2$), который при большом избытке катионов бария переходит в комплекс $[(\mathbf{3.9})_1 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ ($\log K_{11} = 4.7 \pm 0.1$). Образование комплексов состава 1:1 и 2:1 было также подтверждено методом ИЭР масс-спектрометрии: для этих комплексов были обнаружены сигналы с $m/z = 664$ $[(\mathbf{3.9})_1 \cdot \text{BaClO}_4^+]$ и 496 $[(\mathbf{3.9})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}]$. Согласно данным ЯМР спектроскопии более стабильный комплекс сэндвичевого типа $[(\mathbf{3.9})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ имеет организацию типа «голова к голове».

При облучении ацетонитрильного раствора сэндвичевого комплекса $[(\mathbf{3.9})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ светом с длиной волны 365 нм наблюдаются спектральные изменения, характеризующиеся существенным уменьшением интенсивности длинноволновой полосы поглощения в области 300-400 нм. Продукты фотопревращения были разделены с помощью ВЭЖХ и их структура установлена на основе данных ЯМР спектроскопии. Были обнаружены два изомерных продукта [2 + 2]-фотоциклоприсоединения, **ЦБ-1** (78%) и **ЦБ-2** (22%) соответственно (Схема 3.20).

Схема 3.20



Фотопродукт **ЦБ-2** образуется из бариевого комплекса, содержащего *E*-**3.9** и *Z*-**3.9** одновременно. На основании этого можно сделать вывод о том, что при фотооблучении процессы фотоизомеризации и фотоциклоприсоединения конкурируют между собой.

Краунсодержащая коричная кислота **3.14** также взаимодействует в ацетонитриле с катионами бария. При добавлении $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору **3.14** в ацетонитриле наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, что характерно для комплексообразования по краун-эфирному фрагменту молекулы. При спектрофотометрическом титровании было отмечено появление одновременно нескольких изобестических точек, что позволило предположить образование преимущественно одного типа комплексов. Также была установлена стехиометрия 1:1 для комплекса **3.14** с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Анализ раствора **3.14** в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ методом ИЭР масс-спектрометрии

Схема 3.21.

A: 
MW 476.04

B: 
MW 475.04

C: 
MW 814.08

Рисунок 3.26. Зависимость спектров поглощения раствора комплекса $[3.14 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ в ацетонитриле (5×10^{-5} М) от времени облучения светом с длиной волны 313 нм (а) и времени удерживания для комплекса $[3.14 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ и фотостационарного состояния, полученного при облучении в течение 120 мин. (б).

Chemical reaction scheme showing the photochemical isomerization of a macrocyclic molecule. The left structure is a macrocycle with a central metal ion (black sphere) and a side chain containing a carboxylic acid group (HOOC) and a double bond (labeled 'a' and 'b'). The right structure is the isomerized form, where the side chain has rearranged to form a different macrocycle with a central metal ion (black sphere) and a side chain containing a carboxylic acid group (HOOC) and a double bond (labeled '5' and '6'). The reaction is reversible, indicated by equilibrium arrows with labels $h\nu_1$ and $h\nu_2$.

концентрациях. При добавлении к ацетонитрильному раствору эквимольной смеси соединений **3.9** и **3.14** раствора $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения, что свидетельствует об образовании комплексов с координацией катионов бария по краун-эфирным фрагментам (рис.3.27).

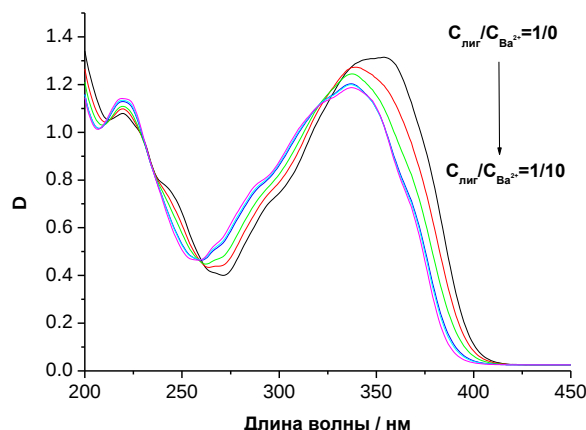
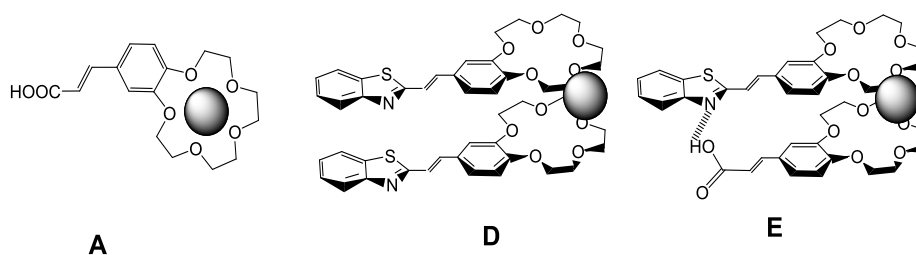


Рисунок 3.27. Зависимость спектров поглощения ацетонитрильного раствора эквимольной смеси соединений **3.9** и **3.14** ($C_{3.9} = C_{3.14} = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$) от концентрации $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

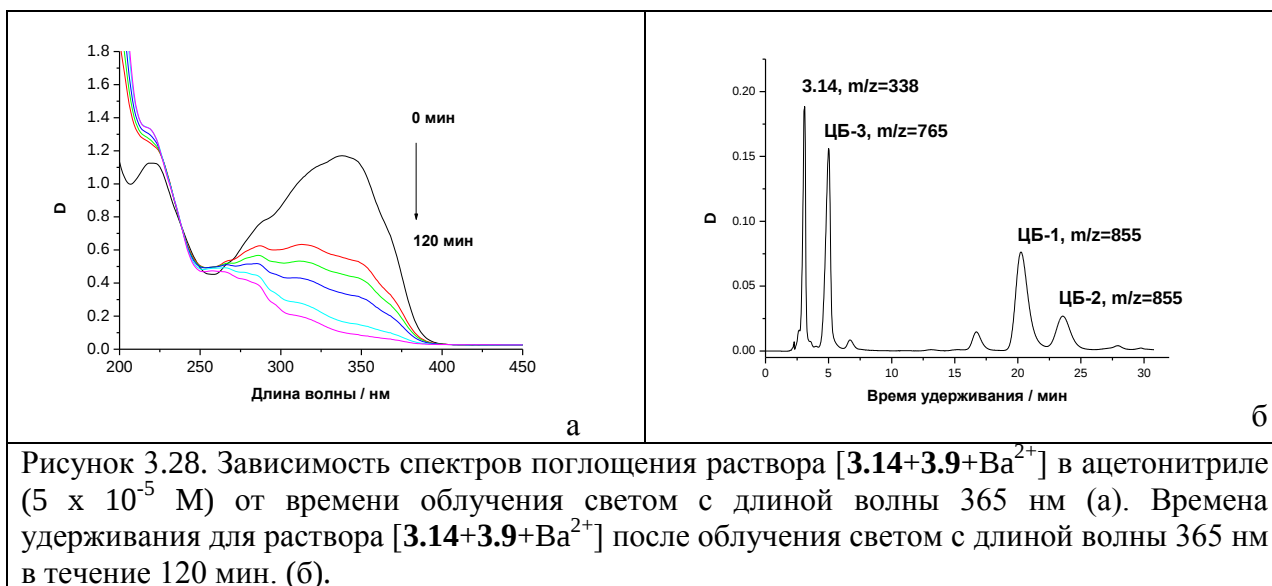
На схеме 3.23 представлены предположительные структуры образующихся комплексов.

Схема 3.23



Возможность образования комплексов **A** и **D** следует из результатов изучения комплексообразования каждого из соединений **3.9** и **3.14** в отдельности. Смешанный комплекс **E** может быть стабилизирован как в результате сэндвичевого комплексообразования с катионом бария, так и за счет возникновения водородной связи между протоном карбоксильной группы в **3.14** и атомом азота бензотиазольного фрагмента соединения **3.9**.

Облучение ацетонитрильного раствора эквимольной смеси соединений **3.9** и **3.14** в присутствии катионов бария светом с длиной волны 365 нм сопровождается существенным уменьшением оптической плотности полосы поглощения с максимумом 350 нм (рисунок 3.28а). Продукты фотопревращения были проанализированы с помощью метода ВЭЖХ, объединенного с ИЭР масс-спектрометрией. ВЭЖХ анализ показал наличие в смеси после облучения четырех основных продуктов фотопревращения с временами удерживания 2.9, 5.0, 20.8 и 23.2 мин. (рисунок 3.28б).



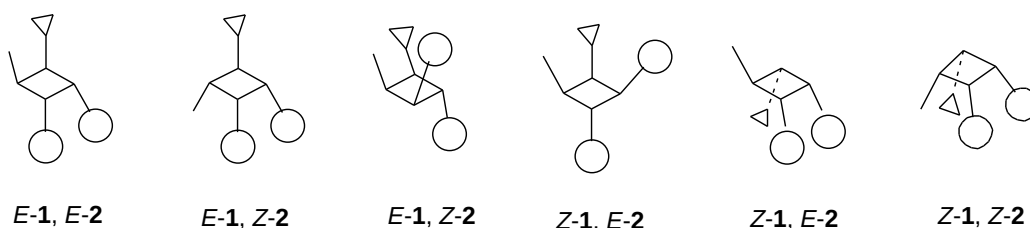
Продукт со временем удерживания 2.9 мин. может быть легко отнесен к *E*- и *Z*-**3.14**, а пики на 20.8 и 23.2 мин. совпадают с пиками циклобутанов **ЦБ-1** и **ЦБ-2**, которые были получены при облучении комплекса $[(\mathbf{3.9})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ (схема 3.20). Оставшийся пик на 5 мин. появляется только после облучения смеси **3.9** и **3.14** в присутствии катионов бария. На основании анализа ИЭР масс-спектра соответствующее соединение было отнесено к продукту фотоциклоприсоединения между лигандами **3.9** и **3.14** (таблица 3.15).

В ^1H ЯМР спектрах данного фотопродукта появляются сигналы четырех протонов циклобутанового цикла с химическими сдвигами в диапазоне 4.5-5.0 м.д. и исчезают сигналы протонов двойной $\text{C}=\text{C}$ связи. Простота ЯМР спектра и наличие единственного пика ВЭЖХ позволяют предположить, что данная реакция является стереоспецифичной и ведет к образованию только одного из нескольких возможных изомеров циклобутана, в которых соединения **3.9** и **3.14** расположены «голова к голове» (схема 3.24).

Таблица 3.15. Молекулярные массы по данным ИЭР масс-спектрометрии для соединений, соответствующих пикам ВЭЖХ при анализе эквимольной смеси **3.9** и **3.14** в присутствии катионов бария после облучения светом с длиной волны 365 нм в течение 120 мин.

Время удерживания, мин	Соединение	Формула	Молекулярная масса (моделирование)	Отклонение от экспериментального значения молекулярной массы
2.9	3.14 ·Na ⁺	C ₁₇ H ₂₂ O ₇ Na	361.12632	0.00003
5.0	ЦБ-3 ·Na ⁺	C ₄₀ H ₄₇ O ₁₂ N ₁ S ₁ Na	788.27166	0.00005
20.8	ЦБ-1 ·Na ⁺	C ₄₆ H ₅₀ O ₁₀ S ₂ N ₂ Na	877.28046	0.00007
23.2	ЦБ-2 ·Na ⁺	C ₄₆ H ₅₀ O ₁₀ S ₂ N ₂ Na	877.28046	0.00004

Схема 3.24

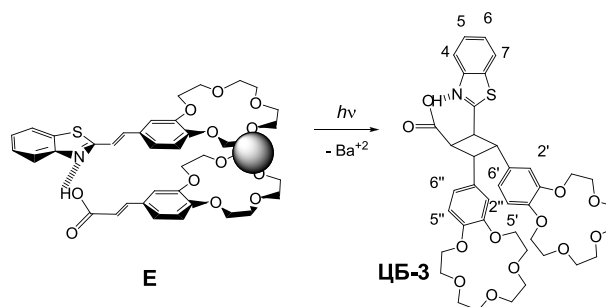


Наиболее вероятной представляется структура первого из шести изомеров на схеме 3.24, в образовании которого принимают участие *E*-изомеры соединений **3.9** и **3.14**, стабилизированные за счет образования водородной связи между протоном карбоксильной группы в **3.14** и атомом азота бензотиазольного фрагмента соединения **3.9**.

Дополнительное подтверждение относительной ориентации бензокраун-эфирных фрагментов в циклобутане **ЦБ-3** было получено при изучении устойчивости комплекса данного циклобутана с катионами бария. Для комплекса $[\text{ЦБ-3} \cdot \text{Ba}^{2+}]$ было определено значение константы устойчивости $\log K_{11} = 7.8 \pm 0.5$, существенно превышающее значение константы устойчивости соответствующего комплекса $[(\mathbf{3.9})_1 \cdot \text{Ba}^{2+}]$ ($\log K_{11} = 4.7 \pm 0.1$), что подтверждает одновременное участие обоих краун-эфирных фрагментов в комплексообразовании и, следовательно, предложенную цис-ориентацию краун-эфирных фрагментов (схема 3.25).

Таким образом, предорганизация двух различных олефиновых производных в присутствии катионов бария в супрамолекулярный комплекс позволяет получить при облучении специфический несимметричный циклоаддукт. Следует отметить, что предорганизация является весьма существенной, поскольку образование данного продукта фотоциклоприсоединения в отсутствии катионов бария не происходит.

Схема 3.25



3.5. Фотохимические свойства КГФЭ.

Основными фотохимическими процессами, протекающими в молекулах гетарилфенилэтенон, являются *E,Z*-фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение и электроциклическая реакция.

В данном разделе приводятся результаты изучения фотохимического поведения 15-краун-5-содержащих 4-стирилпиридина **3.1** и 2-стирилхинолина **3.3** и их комплексов.

3.5.1. Фотохимические свойства 15-краун-5-содержащего 4-стирилпиридина **3.1**.

E,Z- фотоизомеризация.

В ацетонитрильном растворе КГФЭ **3.1** существует в виде термодинамически устойчивого *E*-изомера. При облучении раствора КГФЭ **3.1** в ацетонитриле светом с $\lambda = 365$ нм интенсивность поглощения в области максимума длинноволновой полосы уменьшается с одновременным увеличением интенсивности поглощения в коротковолновой части спектра, пока не достигается фотостационарное состояние (рисунок 3.28). При последующем облучении полученного раствора светом с длиной волны $\lambda = 313$ нм происходят обратные изменения спектров поглощения вплоть до перехода в новое фотостационарное состояние.

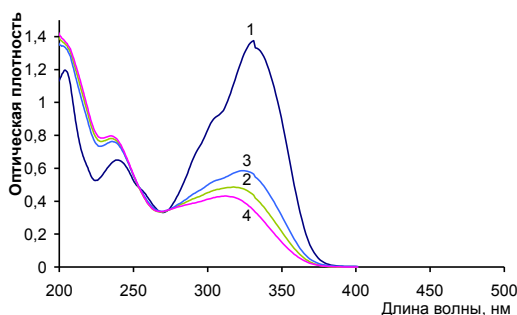


Рисунок 3.28. Спектры поглощения раствора КГФЭ **3.1** - (1) ($C_{3.1} = 5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и двух фотостационарных смесей *E*-**3.1** и *Z*-**3.1**, полученных при облучении светом с $\lambda = 313$ нм - (2) и $\lambda = 365$ нм - (3), а также рассчитанный спектр поглощения *Z*-**3.1** - (4).

При этом наблюдается четкая изобестическая точка и выполняется линейная зависимость между величинами оптической плотности при двух различных длинах волн, что характерно для протекания процесса *E,Z*-фотоизомеризации.

Расчет по методу Фишера показал, что содержание продукта фотопревращения в фотостационарной смеси, полученной при облучении **3.1** светом с $\lambda = 365$ нм, составляет 91.5%, а при облучении светом с $\lambda = 313$ нм – 76.6%. Квантовый выход прямой реакции *E,Z*-фотоизомеризации равен 0.61, а квантовый выход обратной реакции равен 0.38.

Таблица 3.16. Квантовые выходы *E,Z*-фотоизомеризации КГФЭ **3.1** ($C_{3,1} = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и его комплексов с $HClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ca(ClO_4)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, $Cd(ClO_4)_2$ и $Hg(ClO_4)_2$; MeCN, T = 293 К.

Соединение	Квантовый выход		Доля <i>Z</i> -изомера в облученном растворе % (λ , нм)	Соотношение <i>Z/E</i> при $\lambda = 313$ нм (по ЯМР-спектру)
	Φ^{E-Z}	Φ^{Z-E}		
3.1	0.61	0.38	91.1 (365), 78.7 (313)	1.8
3.1 · Mg^{2+}	0.57	0.43	89.1 (355), 54.6 (266)	-
3.1 · Ca^{2+}	0.56	0.30	86.1 (313), 60.0 (265)	4.0
(3.1) ₂ · Ba^{2+}	0.89	0.10	92.9 (355), 78.4 (266)	-
3.1 · H^+	0.11	0.91	35.3 (405), 30.9 (365)	0.2
3.1 · Cd^{2+}	0.55	0.49	84.4 (365), 71.7 (313)	-
(3.1) ₂ · Hg^{2+}	0.37	0.61	48.9 (313), 62.1 (405)	-

Нами было изучено влияние комплексообразования 4-стирилпиридина **3.1** с катионами различной природы на его фотохимическое поведение. Приведенные в таблице 3.16 данные демонстрируют, что протонирование по атому азота пиридиновой части молекулы **3.1** резко снижает квантовый выход прямой реакции образования *Z*-изомера до 0.11 и увеличивает квантовый выход обратной реакции до 0.91. В результате доля *Z*-изомера в фотостационарной смеси, полученной при облучении **3.1**· H^+ светом с $\lambda = 365$ нм, составляет всего 30%. Координация катионов тяжелых и переходных металлов по гетероциклической части молекулы имеет аналогичное протонированию влияние – снижение эффективности протекания прямой реакции *E,Z*-фотоизомеризации. Координация катионов щелочноземельных металлов по краун-эфирному фрагменту оказывает незначительное влияние на квантовый выход *E,Z*-фотоизомеризации, а образование сэндвичевого комплекса в присутствии катионов Ba^{2+} способствует более эффективному протеканию процесса изомеризации. Таким образом, стабильность *E,Z*-изомеров комплекса, также как и эффективность протекания реакции изомеризации, существенно изменяются при комплексообразовании.

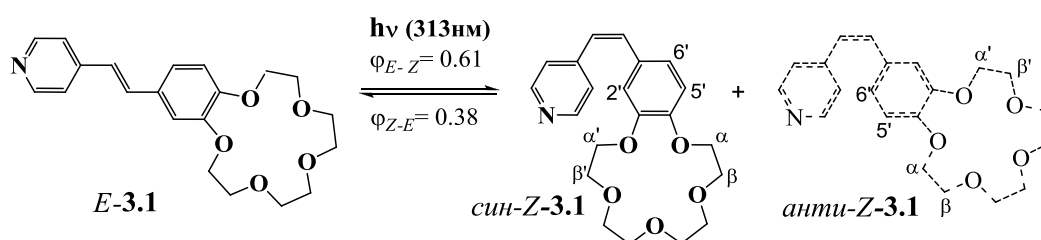
Комплексообразование оказывает влияние и на механизм конформационной перестройки, происходящей в ходе процесса изомеризации. Образование *Z*-изомера происходит вследствие изменения положения либо гетероциклической части молекулы, либо краун-эфирной, имеющей значительно большие размеры. Если предположить, что при изомеризации предпочтительно происходит движение гетероциклической части вследствие меньших размеров, то связывание этой части с катионом металла приведет к понижению эффективности фотоизомеризации, что мы и наблюдали в наших

экспериментах.

Высокая степень фотопревращения **3.1** при облучении светом с $\lambda = 313$ нм позволила провести анализ фотопродукта без его выделения из фотостационарной смеси с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . При облучении светом раствора КГФЭ **3.1** и его комплексов с катионами металлов в спектрах ЯМР была обнаружена смесь двух соединений (рисунок 3.29). Положение сигналов протонов в спектре обоих соединений существенно отличаются. Наличие предварительно снятых спектров ЯМР исходных *E*-изомеров **3.1** и его комплексов позволили выделить сигналы протонов *Z*-изомеров **3.1** и его *Z*-комплексов с металлами, определить структуры фотоизомеров и соотношения *E/Z* в фотостационарных смесях. Соотношение изомеров в фотостационарной смеси, полученной при облучении растворов КГФЭ **3.1** и его комплексов светом с $\lambda = 313$ нм, представлены в таблице 3.16. Спектры комплексов **3.1**· Mg^{2+} , **(3.1)₂·Ba²⁺** и **(3.1)₂·Hg²⁺** не удалось проанализировать с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . В случае катионов Mg^{2+} наблюдалось образование смеси комплексов, получающихся как с участием краун-эфирного цикла, так и пиридиниевого остатка. В спектре комплексов **3.1** с катионами Ba^{2+} и Hg^{2+} мы наблюдали появление широких линий сигналов, которые не удалось интерпретировать.

В ходе фотохимического превращения **3.1** теоретически возможно образование двух конформеров его *Z*-изомера - *син*- и *анти*- (схема 3.26). Структура образовавшихся в результате изомеризации фотопродуктов была определена из анализа спектра ЯМР ^1H .

Схема 3.26



Химические сдвиги сигналов протонов метиленовых групп краун-эфирного фрагмента Н- α и Н- α' , а также Н- β и Н- β' , соответствующие исходному **E-3.1**, достаточно сближены по отношению друг к другу (рисунок 3.29). В случае **Z-3.1** наблюдается существенная разница в положении аналогичных сигналов Н- α и Н- α' , Н- β и Н- β' . Смещение положения протонов Н- α' и Н- β' в область сильных полей объясняется анизотропным эффектом, возникающим при экранировании протонов Н- α' и Н- β' макроцикла ароматическим пиридиниевым остатком. Такая ситуация возможна только в случае близкого расположения пиридиниевого и краун-эфирного фрагментов в молекуле, что частично реализуется в конформере *син-Z-3.1*, тогда как в конформере *анти-Z-3.1* все протоны краун-эфирной полости достаточно

удалены от пиридиниевого ядра. В конформере *син-Z-3.1* протон Н-2' бензокраун-эфирного фрагмента попадает в область анизотропного влияния пиридиниевого кольца, поэтому его сигнал должен располагаться в более сильном поле. Действительно, как видно из рисунка 3.29а, в *Z*-изомере сигнал протона Н-2' смещен в область сильных полей по сравнению с протонами бензольного ядра Н-5' и Н-6'.

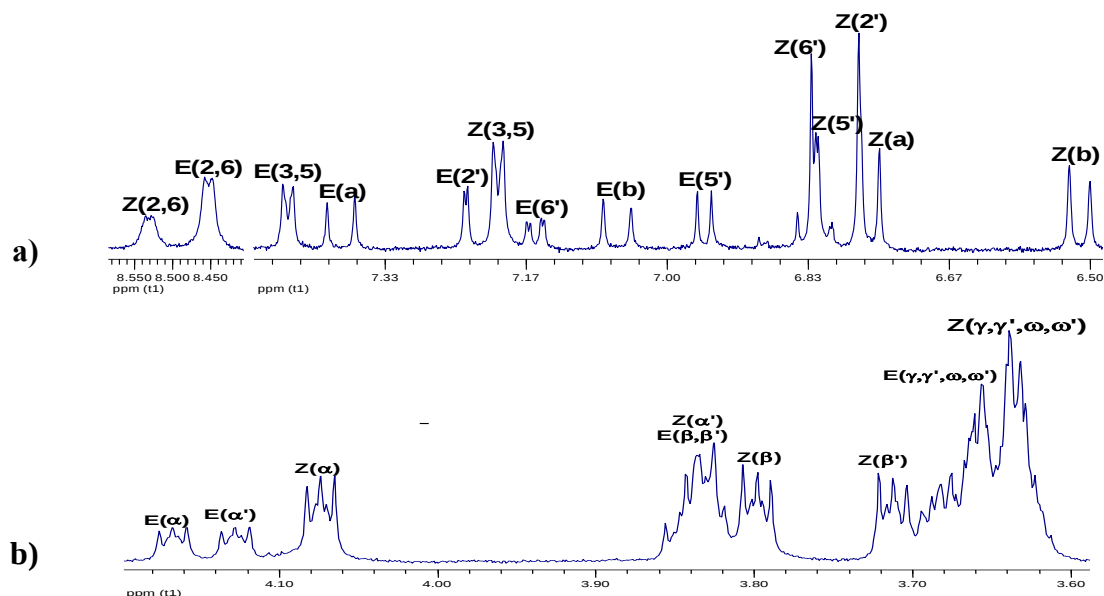
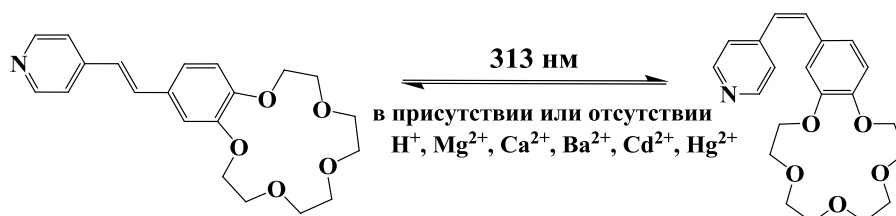


Рисунок 3.29. ЯМР ^1H спектры ароматической - (а) и алифатической - (b) части КГФЭ **3.1** после облучения светом с $\lambda = 313$ нм в течение 30 мин.

Анализ результатов позволил однозначно установить образование только одного конформера *син-Z-3.1* в ходе фотоизомеризации. Похожие результаты, свидетельствующие об образовании лишь одного конформера *Z*-изомера, наблюдались и при исследовании фотостационарных смесей, полученных для комплексов **3.1**· H^+ , **3.1**· Ca^{2+} и **3.1**· Cd^{2+} (схема 3.27).

Схема 3.27



Таким образом, результаты исследований методами ЯМР и электронной спектроскопии показали, что облучение раствора 15-кран-5-содержащего 4-стирилпиридина **3.1** или его комплексов с H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} приводит к протеканию единственной реакции – *E,Z*-фотоизомеризации. Показано, что во всех случаях происходит образование одного и того же конформера – *син-Z*-изомера. Эффективность прямой реакции

изомеризации изменяется при координации катионов металла как с краун-эфирным фрагментом, так и при комплексообразовании по пиридиниевой части молекулы.

3.5.2. Фотохимические свойства 15-краун-5-содержащего 2-стирилпиридина 3.3.

Облучение раствора **3.3** в ацетонитриле светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм приводит к изменениям в спектрах поглощения, абсолютно идентичным со случаем облучения 4-стирилпиридина **3.1** (рисунок 3.30).

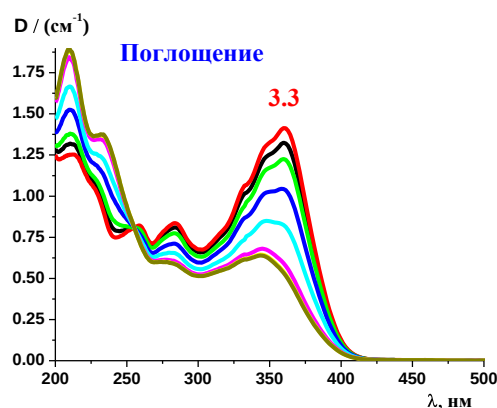
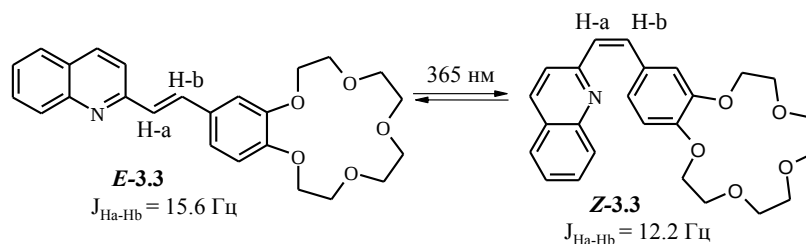


Рисунок 3.30. Временная зависимость спектров поглощения **3.3** при облучении светом с $\lambda = 365$ нм (2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 600, 1800 сек); MeCN, T = 293 К.

В спектрах ЯМР при этом обнаруживалась смесь двух соединений (рисунок 3.31b). Положение сигналов протонов в спектре обоих соединений существенно отличались. Сравнение спектра исходного *E*-изомера **3.3** (рисунок 3.31a) и спектра облученного раствора позволили выделить сигналы протонов *Z*-изомера **3.3**, определить его структуру и соотношение *E/Z* в фотостационарной смеси.

Фотопродукт имеет два набора сигналов с константами $J_{1a-b} = 15.6$ Гц и $J_{2a-b} = 12.2$ Гц, что однозначно указывает на наличие в исследуемом растворе *Z*- и *E*-изомеров. Таким образом, можно предположить, что в результате облучения *E*-**3.3** происходит *E,Z*-фотоизомеризация, приводящая к образованию смеси соединений *E*- и *Z*-изомеров **3.3** (схема 3.28) в соотношении *E* : *Z* = 1.0 : 0.4.

Схема 3.28.



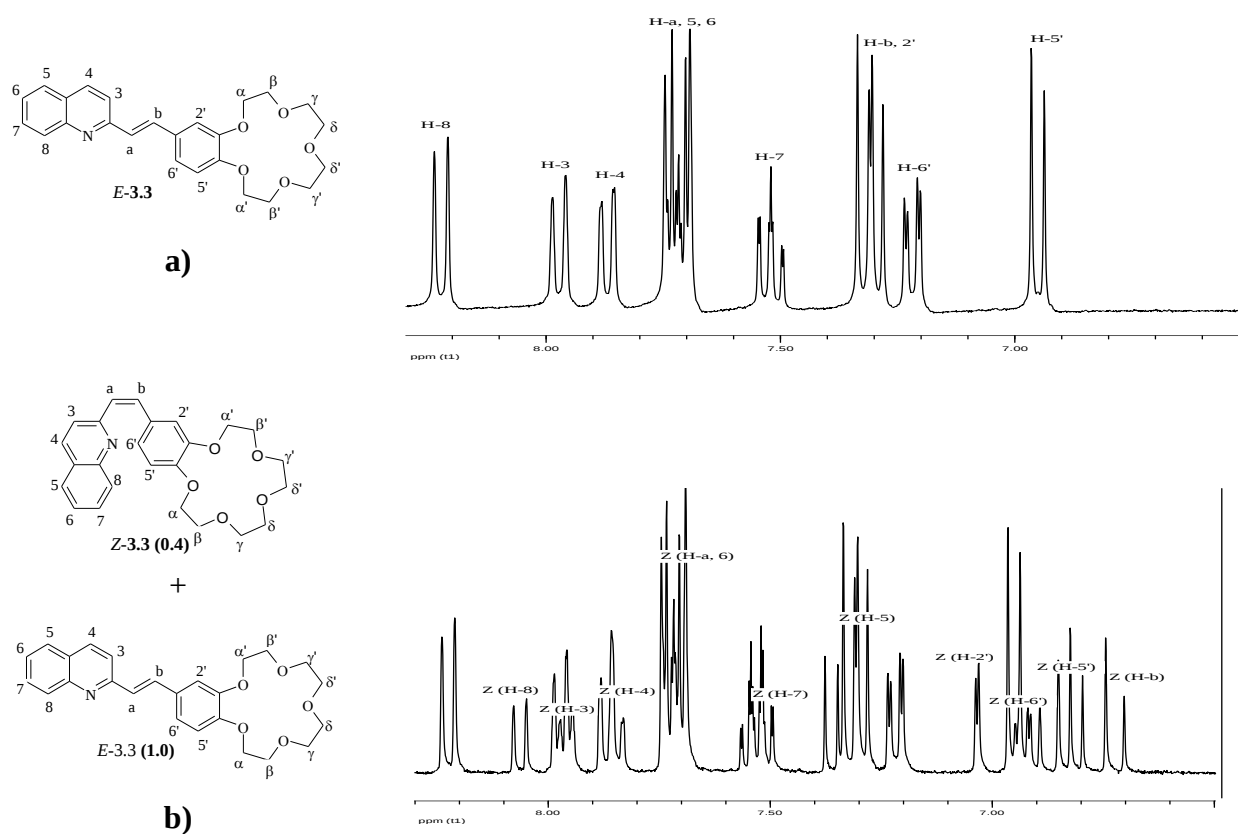


Рисунок 3.31. ^1H ЯМР-спектры исходного *E*-3.3 – (а) и продукта его фотооблучения – смеси *Z*- и *E*-изомеров 3.3 – (б).

Спектральные изменения при облучении раствора КГФЭ 3.3 светом с $\lambda = 365$ нм в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ оказались аналогичными наблюдаемым для свободного лиганда, что позволило предположить, что в присутствии катионов магния также протекает реакция *E,Z*-фотоизомеризации.

К интересным результатам привел переход от облучения раствора 2-стирихинолина 3.3 светом с длиной волны 365 нм к облучению полным нефильтрованным светом ртутной лампы высокого давления (рисунок 3.32).

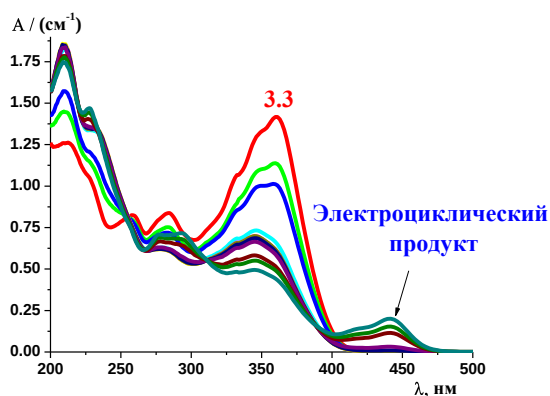


Рисунок 3.32. Временная зависимость спектров поглощения 3.3 при облучении полным светом (1, 2, 5, 10, 20 сек, 1, 5, 10, 20, 30 мин); MeCN, T = 293 К.

Сначала происходила *E,Z*-фотоизомеризация с образованием смеси *E*- и *Z*-изомеров.

При дальнейшем облучении раствора наблюдалось образование нового фотопродукта (схема 3.29).

Анализ облученного раствора с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии показал образование нового соединения (рисунок 3.33). В спектре продукта отсутствуют сигналы олефиновых протонов $\text{C}=\text{C}$ двойной связи. Вместо характерных сигналов бензокраун-эфирной части исходного лиганда двух дублетов $\text{H}-5'$, $\text{H}-6'$ и синглета $\text{H}-2'$ в спектре нового фотопродукта обнаружены два синглета.

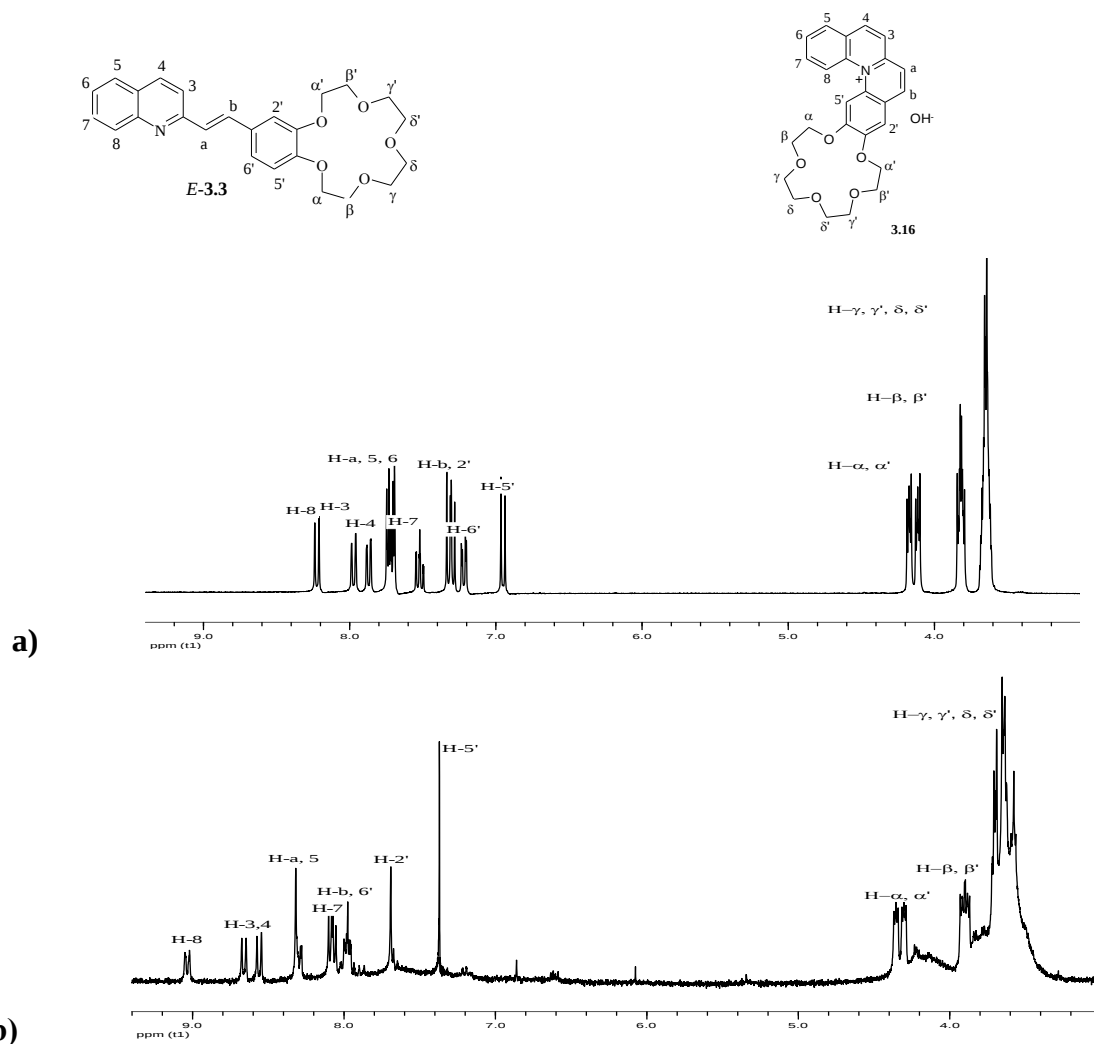
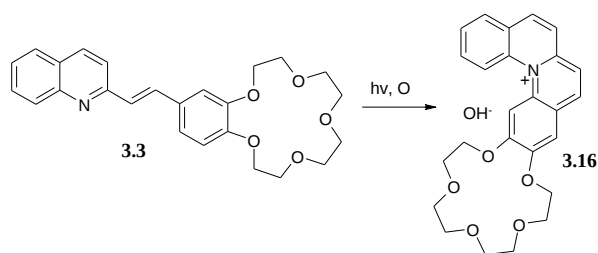


Рисунок 3.33. ^1H ЯМР-спектры исходного КГФЭ **3.3** – (а) и продукта его фотоиндуцированной внутримолекулярной циклизации **3.16** – (б); CD_3CN .

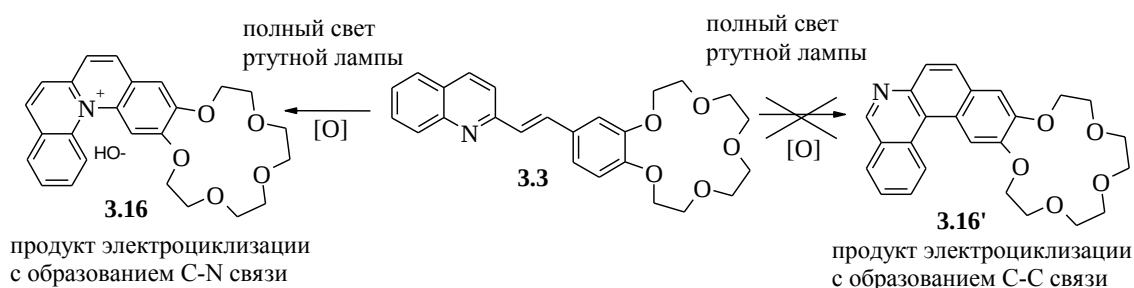
Анализ полученных данных позволил сделать вывод об образовании конденсированного производного бензофенантридина **3.16** (схема 3.29).

Схема 3.29



Следует отметить, что в результате облучения КГФЭ **3.3** возможно образование двух циклических фотопродуктов: один из них – **3.16** – является результатом циклизации с образованием С-Н связи, другой – **3.16'** – является продуктом С-С циклизации (схема 3.30). Последняя реакция известна в литературе для стирилпиридинов и стирилхинолинов. Обнаруженная нами фототрансформация с образованием С-Н связи для соединений данного типа в литературе не была известна.

Схема 3.30



Изучая фототрансформацию сэндвичевого комплекса **3.3** с катионами бария $(\mathbf{3.3})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$, мы обнаружили быстрое исчезновение ДПП комплекса при его облучении светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм, обусловленное образованием нового фотопродукта (рисунок 3.34).

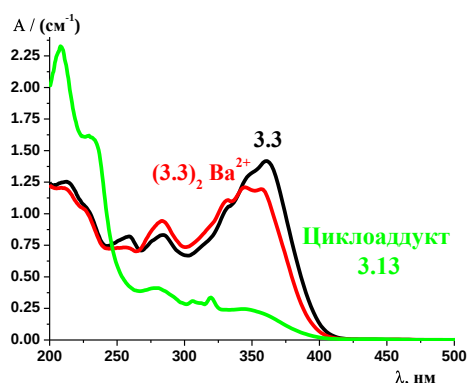


Рисунок 3.34. Спектры поглощения **3.3**, комплекса $(\mathbf{3.3})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ до облучения и после (циклоаддукт **3.13**), время облучения 60 мин, $\lambda = 365$ нм, $C = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Продукт фотопревращения комплекса $(\mathbf{3.3})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ был изучен методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Полученные данные позволили сделать вывод том, что при облучении протекает реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения и образуется один основной продукт – циклобутан **3.17** (рисунок 3.35).

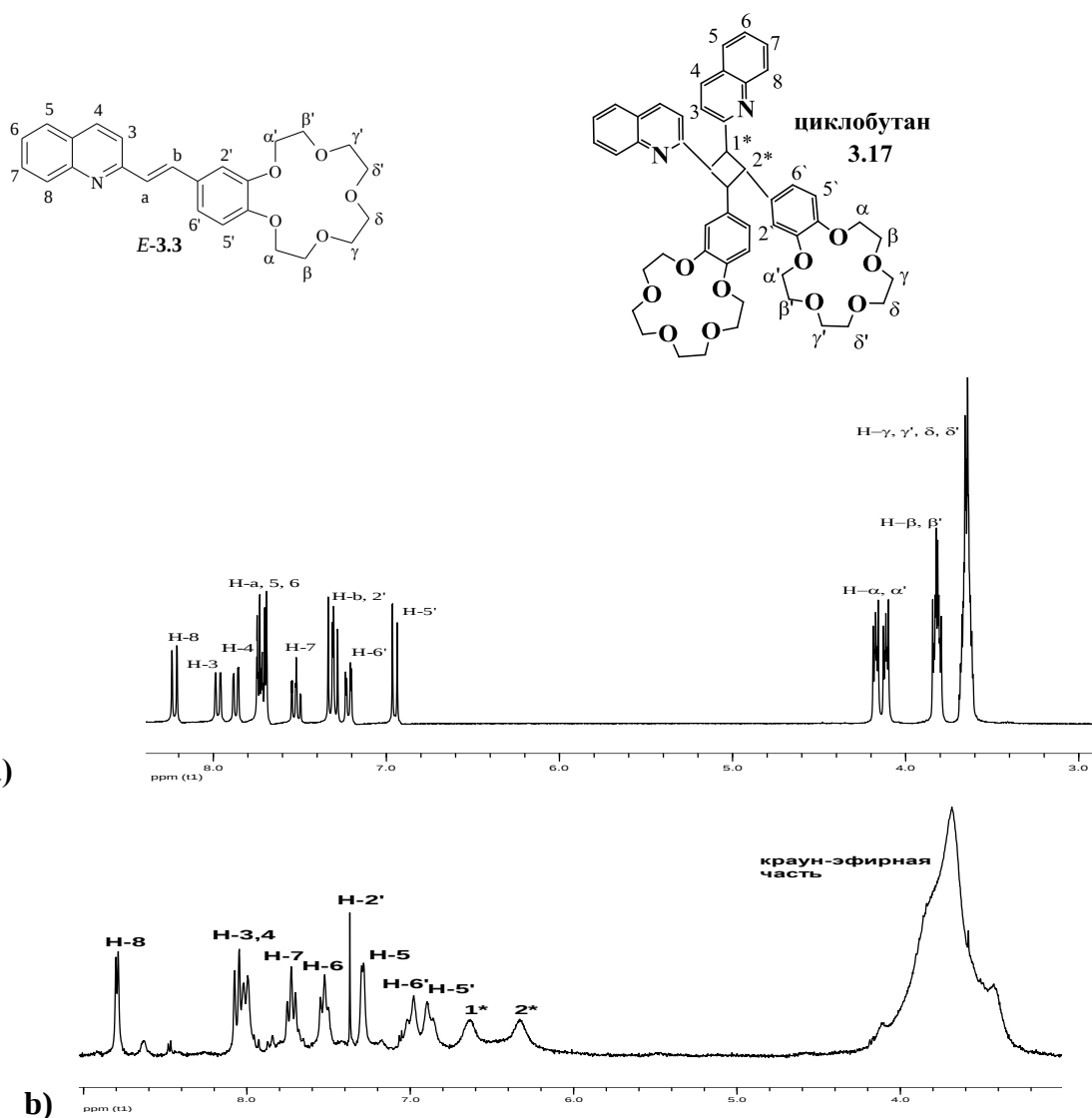
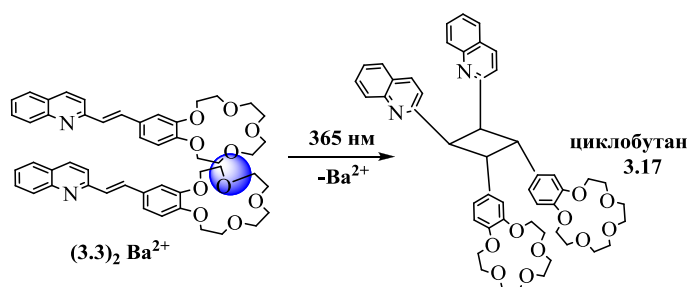


Рисунок 3.35. Спектры ЯМР ^1H исходного **3.3** - (a) и продукта облучения комплекса $(\text{3.3})_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ - (b); CD_3CN , $T = 293\text{ K}$.

В спектре ЯМР соединения **3.17** отсутствуют сигналы протонов двойной $\text{C}=\text{C}$ связи и присутствуют два мультиплета протонов циклобутана 1* и 2*, что позволяет приписать продукту реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения следующую симметричную структуру (схема 3.31).

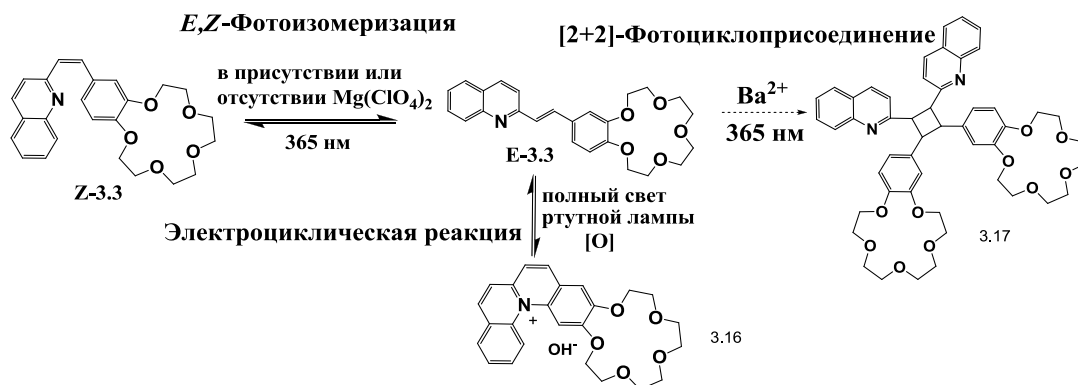
Схема 3.31



Таким образом, результаты исследований методами ЯМР, электронной спектроскопии и ВЭЖХ показали, что облучение в ацетонитриле раствора свободного КГФЭ **3.3** или в

присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ светом с $\lambda = 365$ нм приводит к протеканию реакции – E,Z -фотоизомеризации, при этом происходит образование одного и того же конформера - Z -изомера, облучение раствора полным светом приводит сначала к E,Z -фотоизомеризации, а потом к электроциклической реакции. В присутствии же катионов бария возможно протекание реакции $[2+2]$ -фотоциклоприсоединения с образованием одного из производных циклобутанов (схема 3.32).

Схема 3.32



3.6. Моно- и бискраунсодержащие гетарилфенилэтены – производные бензобистиазола и бипиридина.

Молекулярные структуры краунсодержащего бензобис(2-стирилтиазола) **E,E-3.7**, краунсодержащего бис-(стирилбипиридина) **E,E-3.10**, а также их монокраунсодержащих аналогов **E-3.8**, **E-3.9** и **E-3.11** представлены на схеме 3.1.

Молекулы **E,E-3.7** и **E,E-3.10** структурно различаются природой центрального гетероциклического фрагмента. Фрагмент бензобистиазола в центральной части молекулы **E,E-3.7** делает ее структуру жёсткой и плоской. В то же время фрагмент бипиридина в **E,E-3.10** не препятствует внутреннему вращению вокруг центральной С-С связи, что повышает структурную лабильность молекулы.

С точки зрения способности к комплексообразованию соединения **3.7** и **3.10**, несмотря на наличие одинаковых краун-эфирных групп, также различаются, поскольку фрагмент бипиридина в **3.10** более склонен к координации с катионами тяжёлых и переходных металлов, чем бензобистиазольный фрагмент в **3.7**.

Наличие нескольких центров связывания катионов в молекулах **3.6** - **3.11** делает их политопными лигандами, являющимися основой построения разнообразных молекулярных ансамблей.

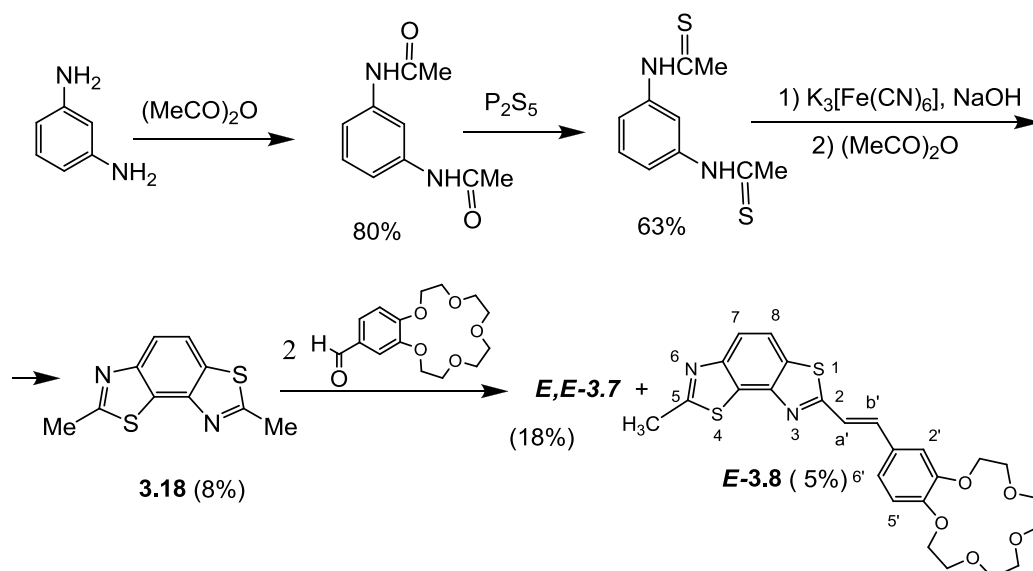
Поскольку данные соединения относятся к классу хромоионофоров, они могут существенно изменять свои фотофизические и фотохимические свойства при комплексообразовании. Также одной из особенностей соединений является их способность к фотоизомеризации.

3.5.1. Супрамолекулярная агрегация и фотохимия бис(краун-эфира) на основе бензобистиазола

Структура краунсодержащих бензобистиазолов.

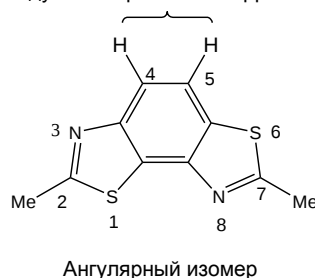
Соединение **E,E-3.7** получено конденсацией 2,5-диметилбензобистиазола **4** с формильным производным бензо-15-краун-5 эфира в растворе ДМСО в присутствии ButOK при комнатной температуре (схема 3.33). Одновременно с продуктом реакции **E,E-3.7** было выделено небольшое количество продукта моноконденсации **E-3.8**.

Схема 3.33



В результате реакции циклизации возможно образование двух изомерных бензобистиазолов, имеющих линейную или ангулярную структуру. В спектре ЯМР ^1H линейного симметричного изомера должен присутствовать один синглет, соответствующий протонам Н-(4) и Н-(8), тогда как спектр ангулярного изомера должен содержать два дублета, соответствующих протонам Н-(4) и Н-(5). Анализ спектров ЯМР ^1H подтвердил образование ангулярного изомера **3.18**.

2 дублета при 7.3 и 7.5 ppm



Структура соединения **3.7** была установлена методом ЯМР ^1H . На основании величины константы спин-спинового взаимодействия 16.1 Гц (CD_3CN) для протонов при одной из этиленовых связей $\text{C}=\text{C}$ был сделан вывод о том, что она имеет *E*-конфигурацию. Протоны второй этиленовой связи проявляются в виде синглета из-за случайного совпадения химических сдвигов их сигналов, что не позволило определить конфигурацию соответствующей $\text{C}=\text{C}$ связи из данных ЯМР ^1H . Этой связи была приписана *E*-конфигурация на том основании, что экстинкция соединения **3.7** в максимуме длинноволновой полосы поглощения превышает соответствующее значение экстинкции соединения **E-3.8** в два раза. На этом основании мы сделали вывод о том, что оба хромофора в **3.7** содержат $\text{C}=\text{C}$ связи в *E*-конфигурации.

Различие в значениях химических сдвигов для пар протонов Н-6' и Н-6'', Н-2' и Н-2'', Н-а' и Н-а'', Н-б' и Н-б'' указывает на несимметричность молекулы **3.7**. На основании данных спектроскопии ЯМР ^1H нам не удалось провести конформационный анализ молекулы **3.7**. Поэтому в дальнейшем в схемах фотопроцессов, которые приводятся для демонстрации реакций с участием С=С-связей, молекула **3.7** представлена в виде произвольно выбранного конформера.

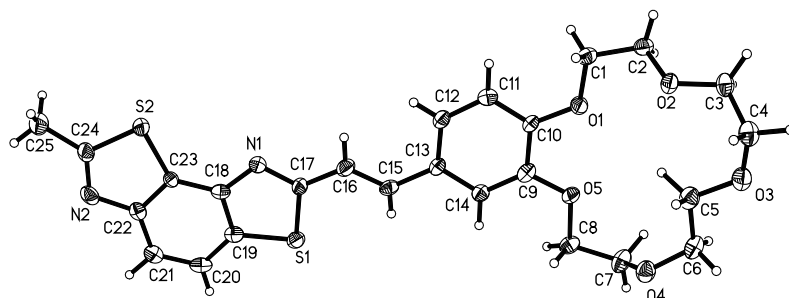


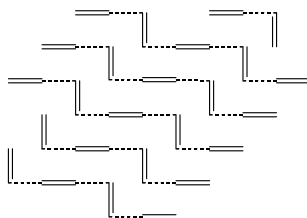
Рисунок 3.36. Строение и нумерация атомов молекулы **3.8**. Тепловые эллипсоиды изображены с 50% вероятностью.

Строение соединения **E-3.8** – монокраунсодержащего аналога **E, E-3.7** – было определено методом РСА. Молекулярная структура и обозначения атомов представлены на рисунке 3.36.

Молекула **3.8** построена из трех плоских фрагментов: бензольное кольцо бензокраун-эфира $\text{C}(9)\cdots\text{C}(14)$, фрагмент, включающий двойную связь, $\text{C}(13)\text{--}\text{C}(15)=\text{C}(16)\text{--}\text{C}(17)$ и трициклическая гетероароматическая система. Двугранные углы между первой и второй и второй и третьей плоскостями очень малы (4.6° и 3.4° , соответственно). Этиленовая связь существенно локализована: длины связей во фрагменте $\text{C}(13)\text{--}\text{C}(15)=\text{C}(16)\text{--}\text{C}(17)$ составляют 1.485(6), 1.322(6), 1.438(6) Å, соответственно. Бензольное кольцо в бензокраун-эфирной части обнаруживает некоторое геометрическое искажение. Связь $\text{C}(9)\text{--}\text{C}(10)$, общая для двух циклических систем, удлинена (1.422(6) Å) по сравнению с двумя соседними связями $\text{C}(9)\text{--}\text{C}(14)$ и $\text{C}(10)\text{--}\text{C}(11)$ (1.386(6) и 1.384(6) Å). Кроме того, валентные углы $\text{O}(1)\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}$ и $\text{O}(5)\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}\text{--}\text{C}_{\text{Ph}}$ при атомах $\text{C}(10)$ и $\text{C}(9)$ бензольного кольца неодинаковы. Два из них, экзоциклические по отношению к обеим циклическим системам, увеличены до $125.3(4)$ и $125.9(4)^\circ$, а два других – уменьшены до $115.5(4)$ и $113.9(4)^\circ$. Характер этого искажения противоположен тому, которое можно было бы ожидать, исходя из вывода о стерическом отталкивании между *орто*-заместителями – атомами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(5)$ – поскольку расстояние между ними, равное 2.572(4) Å, определено меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома кислорода ~ 2.8 Å. В то же время, торсионные углы $\text{C}(1)\text{--}\text{O}(1)\text{--}\text{C}(10)\text{--}\text{C}(11)$ и $\text{C}(8)\text{--}\text{O}(5)\text{--}\text{C}(9)\text{--}\text{C}(14)$ малы (3.9° и 8.6°) и характеризуют почти планарные системы, а валентные углы при рассматриваемых атомах кислорода ($117.8(3)^\circ$ и $117.6(3)^\circ$)

соответствуют sp^2 -гибридному состоянию этих атомов.. Это находит объяснение в рамках концепции о сопряжении неподеленных электронных пар атомов кислорода, занимающих p -орбитали, с π -системой бензольного кольца.

Сопряженные части молекул, образующие гидрофобные области, организованы в стэкинг-димеры, которые, в свою очередь, формируют паркетный упаковочный мотив:



Стэкинг-димер соединения **3.8** имеет центросимметричную структуру, показанную на рисунке 3.37.

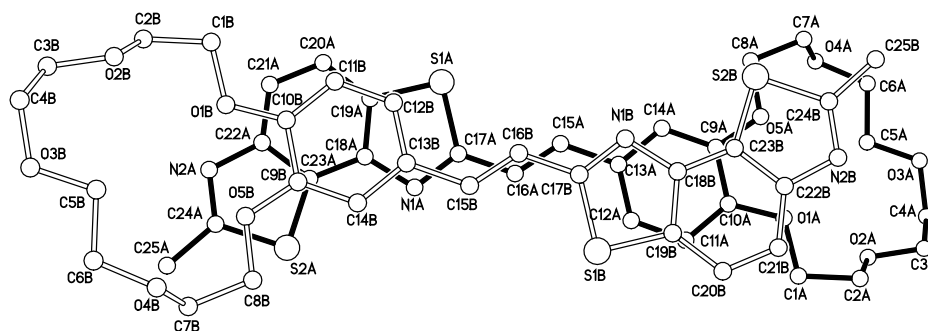


Рисунок 3.37. Структура димера соединения **3.8** в проекции вдоль нормали к средней плоскости молекул.

Трициклическая система одной и бензольное кольцо другой молекулы имеют смещенное параллельное взаимное расположение, типичное для систем со стэкинг-взаимодействием [228, 229]. Расстояние между атомами N(1A), C(18A), C(19A), C(20A), C(21A), C(22A), C(23A) и средней плоскостью бензольного кольца C(9B)...C(14B) равны 3.506, 3.405, 3.265, 3.234, 3.324, 3.410, 3.446 Å, соответственно. Двугранный угол между рассматриваемыми фрагментами мал и составляет 4.9°. Эти геометрические особенности также характерны для систем со стэкинг-взаимодействием.

Две этиленовые связи расположены параллельно одна над другой, что благоприятствует фотохимической реакции [2+2]-циклоприсоединения, в результате которой образуется центросимметричный изомер циклобутанового производного. Расстояния между атомами C(15A)...C(16B) и C(16A)...C(15B) этиленовых фрагментов, равные 3.803 Å, достаточно коротки, что могло бы способствовать протеканию такой реакции. Однако, в данной кристаллической упаковке она едва ли осуществима, поскольку каждый димер находится в окружении соседних жестких сопряженных структурных фрагментов, а не лабильных краун-эфирных цепочек. Более того, эта жесткая структура

стабилизирована кооперативным эффектом слабых межмолекулярных взаимодействий типа S...H–C, создающих бесконечные цепи в кристалле.

Комплексообразование. Электронный спектр поглощения *E,E*-**3.7** в MeCN характеризуется интенсивной длинноволновой полосой поглощения (ДПП) с максимумом при 374 нм ($\epsilon_{\text{макс}}=62600 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (рисунок. 3.38, кривая 1). ДПП *E,E*-**3.7** сдвинута bathochromно на 15 нм по отношению к ДПП монокраунсодержащего аналога **3.9** ($\lambda_{\text{макс}}=359 \text{ нм}$, $\epsilon_{\text{макс}}=33000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Причиной этого смещения вероятнее всего является большая протяженность хромофорной системы в **3.7** по-сравнению с **3.9**, хотя нельзя исключить смещение ДПП из-за взаимодействия хромофоров в молекуле *E,E*-**3.7**, что известно для молекул с двумя хромофорами.

Коэффициент молярного поглощения *E,E*-**3.7** близок к удвоенному коэффициенту молярного поглощения для *E*-**3.9**, что согласуется с выбранной нами выше *E*-конфигурацией двойных связей в *E,E*-**3.7**.

Добавление перхлоратов щелочных (Na, K, Rb, Cs) или щелочноземельных (Mg, Ca, Ba) металлов, к раствору *E,E*-**3.7** ($C=2.4\times 10^{-5} \text{ М}$, MeCN) приводит к гипсохромному сдвигу ДПП, что свидетельствует о комплексообразовании с участием краун-эфирного фрагмента молекулы **3.7** (таблица 3.17).

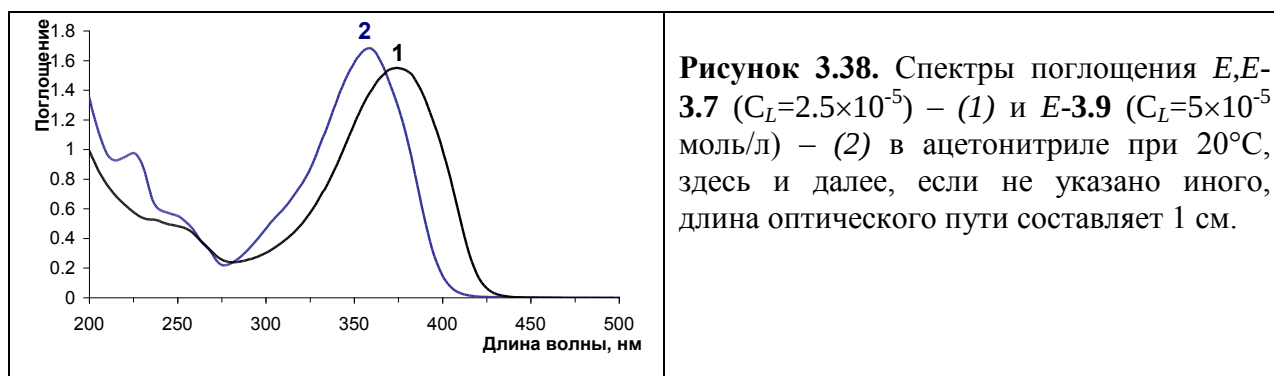


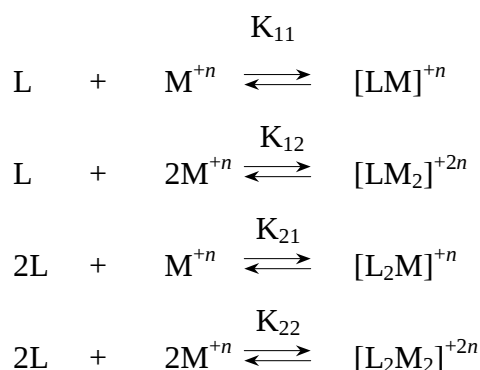
Таблица 3.17. Спектральные характеристики соединений *E*-**3.9**, *E,E*-**3.7** и комплексов соединения *E,E*-**3.7**.

	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$	ЭСП	Флуоресценция	
		$\epsilon_{\text{макс}}\cdot 10^{-4}/$ $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм};$ (сдвиг*)	Квантовый выход
<i>E,E</i> - 3.7	374.5	6.26	461	0.011
<i>E</i> - 3.9	359.2	3.36	452	0.0069
[3.7 ₁ ·Mg ₁]	365.0	5.92	461 (0)	0.013
[3.7 ₁ ·Mg ₂]	361.0	6.14	460 (-1)	0.022
[3.7 ₂ ·Ba ₂]	356.0	5.73	472 (11)	0.034

[3.7 ₁ ·Ba ₂]	359.7	5.86	468 (7)	0.025
[3.7 ₁ ·Ca ₁]	363.6	5.86	462 (1)	0.016
[3.7 ₁ ·Ca ₂]	361.6	6.04	461 (0)	0.022
[3.7 ₁ ·Na ₁]	370.0	5.92	461 (0)	0.011
[3.7 ₁ ·Na ₂]	366.3	6.18	452 (-9)	0.014
[3.7 ₂ ·K ₂]	365.5	5.76	467 (6)	0.033
[3.7 ₂ ·Rb ₂]	370.4	5.93	467 (6)	0.018
[3.7 ₁ ·Rb ₂]	366.3	6.00	475 (14)	0.030

* Сдвиг относительно лиганда

Расчет констант устойчивости комплексов **E,E-3.7** с катионами щелочных (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Rb⁺) и щелочноземельных (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺) металлов проводился с использованием метода спектрофотометрического титрования и расчетной программы «Hyperquad» [194]. При расчете учитывали возможность образования комплексов согласно следующим схемам:



Где L = **E,E-3.7**, M⁺ⁿ – катион металла. Полученные значения констант представлены в таблице 3.18.

Установлено, что лиганд **3.7** образует два вида комплексов с катионами Na⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ – [**3.7**·Mⁿ⁺] и [**3.7**·(Mⁿ⁺)₂]. Два других вида комплексов ([**3.7**₂·(Mⁿ⁺)₂] и [**3.7**·(Mⁿ⁺)₂]) были обнаружены для катионов Rb⁺ и Ba²⁺, а для катионов K⁺ обнаружен только комплекс [**3.7**₂·(Mⁿ⁺)₂]. В случае катионов Ba²⁺ комплекс „сэндвичевой” структуры имеет высокую устойчивость.

То, что лиганд **3.7** образует с катионами калия только комплекс состава 2:2 связано, во-первых, с достаточно высокой его устойчивостью и, во-вторых, с тем, что сравнительно низкая растворимость KClO₄ в ацетонитриле не позволяет достичь той концентрации соли, при которой стало бы заметным образование комплексов с более высоким содержанием катионов (рисунок 3.39).

Спектральные изменения при взаимодействии катиона Cs⁺ с **E,E-3.7**, вероятно, из-за низкой поверхностной плотности заряда катиона, слишком малы (сдвиг ДПП на 1-2 нм), что не позволило провести определение соответствующих констант комплексообразования по данным спектрофотометрического титрования.

Таблица 3.18. Константы комплексообразования *E,E*-3.7 и монокраунсодержащего аналога *E*-3.9 [177] с катионами щелочных, щелочноземельных металлов, ртути (II) и протонами.

Комплекс	Ионная сила, М	Радиус катиона, Å*	Логарифм константы комплексообразования для комплексов состава (лиганд : металл)			
			1:1	1:2	2:2	2:1
[3.9·Ba ²⁺]	0 ÷ 0.2	1.35	4.7 ± 0.1			10.8 ± 0.2
[3.7·Ba ²⁺]	0 ÷ 1.7×10 ⁻⁴ , 1.7×10 ⁻⁴ ÷ 0.86	1.35	–	7.68 ± 0.06	17.11 ± 0.07	–
[3.9·Ca ²⁺]	0 ÷ 2.5×10 ⁻³	0.99	5.6 ± 0.1	–	–	10.3 ± 0.2
[3.7·Ca ²⁺]	0 ÷ 0.15	0.99	4.66 ± 0.04	8.07 ± 0.11	–	–
[3.9·Mg ²⁺]	0 ÷ 2.5×10 ⁻³	0.65	5.5 ± 0.1	–	–	
[3.7·Mg ²⁺]	0 ÷ 0.01	0.65	5.64 ± 0.2	10.15 ± 0.20	–	–
[3.7·Rb ⁺]	0 ÷ 2.5×10 ⁻³	1.48	–	8.68 ± 0.04	14.08 ± 0.05	–
[3.7·K ⁺]	0 ÷ 1.7×10 ⁻⁴	1.33	–	–	15.97 ± 0.08	–
[3.7·Na ⁺]	0 ÷ 3×10 ⁻³	0.95	4.94 ± 0.10	8.44 ± 0.11	–	–
[3.7·H ⁺]	0 ÷ 1.3×10 ⁻¹	–	4.88 ± 0.01	6.56 ± 0.06	–	–
[3.7·Hg ²⁺]	0 ÷ 2.4×10 ⁻²	1.10	5.72 ± 0.32	9.68 ± 0.35	–	–

* – По Полингу [232, 29].

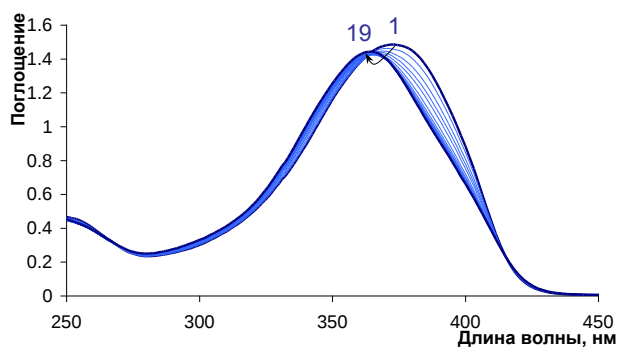


Рисунок 3.39. Электронные спектры поглощения *E,E*-3.7 и его комплексов при различной концентрации перхлората калия ($C_{\text{к-}}$ = от 0 (1) до 3.3×10^{-4} (19), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.7} = 2.4 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

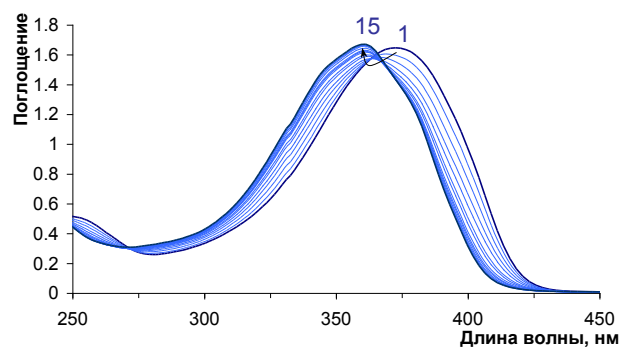


Рисунок 3.40. Электронные спектры поглощения *E,E*-3.7 и его комплексов при различной концентрации перхлората магния ($C_{\text{Mg}^{2+}}$ = от 0 (1) до 3.3×10^{-3} (15), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.7} = 2.8 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

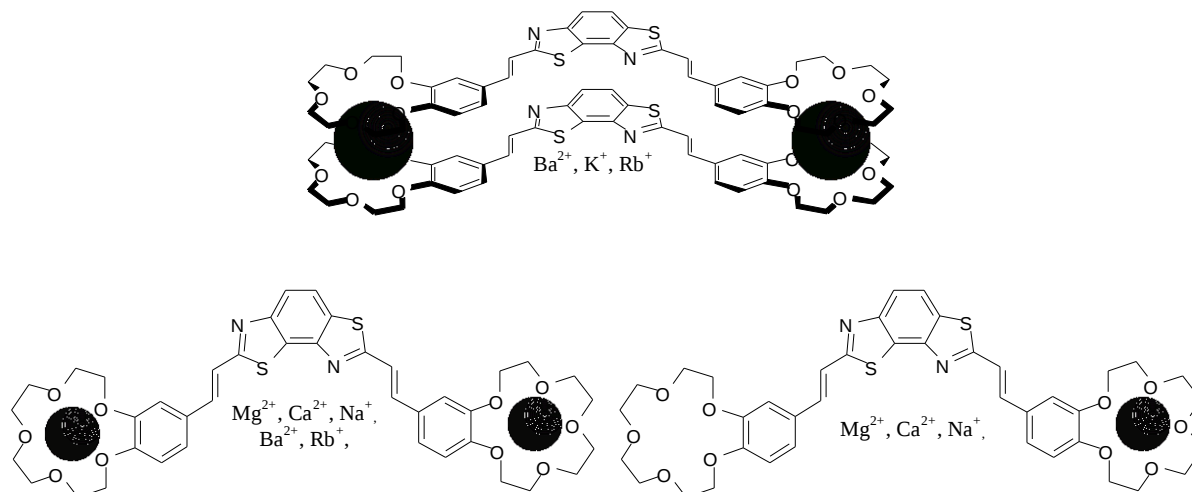
Спектральные изменения при взаимодействии катиона Mg^{2+} с *E,E*-3.7 соответствуют образованию двух типов комплексов $[(3.7) \cdot (\text{Mg}^{2+})]$ и $[3.7 \cdot (\text{Mg}^{2+})_2]$ (рисунок 3.40).

Возможные структуры обнаруженных нами комплексов 3.7 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов приведены на схеме 3.34.

В таблице 3.18 наряду с данными по комплексообразованию бис(краун-эфир)а *E,E*-3.7 приведены данные для монокраунсодержащего аналога *E*-3.9 [177]. Как видно из представленных данных, при комплексообразовании по одному краун-эфирному фрагменту соединения *E,E*-3.7 соответствующие константы устойчивости для соединений *E*-3.9 и *E,E*-

3.7 имеют близкие значения [215]. Участие двух краун-эфирных фрагментов молекулы *E,E*-**3.7** в процессе комплексообразования приводит к более разнообразным по структуре комплексам и к более прочному связыванию катионов металлов.

Схема 3.34. Возможные структуры комплексов лиганда **3.7** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.



Как известно, при комплексообразовании краун-эфиров с катионами металлов состав образующихся комплексов и их устойчивость во многом определяется соотношением размера полости краун-эфиров и диаметра катионов. Полученные нами результаты согласуются с общепринятыми представлениями об устойчивости комплексов краун-эфиров. Так, размер полости краун-эфирных фрагментов соединения *E,E*-**3.7** составляет 1.7 – 2.2 Å [233]. Сопоставление этой величины с диаметром катионов [232] позволяет сделать вывод о том, что катионы Mg^{2+} и Na^+ при комплексообразовании могут располагаться внутри краун-эфирной полости, образуя комплексы состава 1:1 или 1:2, что и было найдено.

Диаметры катионов Ba^{2+} , K^+ и Rb^+ значительно превышают размер краун-эфирной полости, что должно благоприятствовать расположению этого катиона при комплексообразовании вне полости макроцикла и образованию комплекса со структурой сэндвича.

Размер катионов Ca^{2+} очень близок к размеру краун-эфирной полости 15-краун-15, поэтому для Ca^{2+} при равных концентрациях металла и лиганда, по-видимому, возможно образование как комплексов состава 1:1, так и состава 2:2, однако, согласно проведенным расчетам, более вероятным оказывается образование комплекса состава 1:1.

Следует отметить, что схема 3.34 является неполной. Так, например, она пренебрегает возможным появлением промежуточного комплекса состава $[\mathbf{3.7}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_3]$ при разрушении комплекса $[\mathbf{3.7}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$ с последующим образованием комплекса $[\mathbf{3.7}_1 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$. Также можно предположить образование комплекса $[\mathbf{3.7}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_1]$ при большом избытке лиганда. Однако упрощенная схема комплексообразования оказалась достаточной при анализе

данных спектрофотометрического титрования, что может свидетельствовать о пренебрежимо малом вкладе остальных комплексов в набор спектральных данных, полученных при выбранных нами условиях титрования.

Флуоресценция.

Спектр флуоресценции соединения ***E,E*-3.7** в насыщенном воздухом ацетонитриле представляет собой широкую бесструктурную полосу ($\lambda_{\text{макс.}}^{\text{фл.}} = 461$ нм), как показано на рисунке 3.41. Интенсивность флуоресценции свободного ***E,E*-3.7** почти не зависит от концентрации растворенного кислорода, оставаясь практически одинаковой как в дегазированном MeCN, так и в MeCN, насыщенном кислородом. Количественно влияние кислорода на интенсивность флуоресценции свободного лиганда **3.7** ($C_L = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, MeCN) было определено при 20°C. При сравнении интенсивности флуоресценции раствора **3.7** в насыщенном аргоном и насыщенном воздухом ацетонитриле было обнаружено небольшое уменьшение интенсивности флуоресценции, что позволило оценить время жизни флуоресценции **3.7** как 0.23 нс в предположении, что процесс тушения флуоресценции контролируется диффузией кислорода ($k_{\text{qox}} = 3.5 \times 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и $[\text{O}_2] = 9.1 \times 10^{-3} \text{ М}$ [234] в насыщенном воздухом ацетонитриле. Полученный результат показывает, что использование растворов, насыщенных воздухом, приводит лишь к незначительным, на 2÷3%, уменьшениям квантовых выходов флуоресценции. Поэтому в дальнейших экспериментах использовались насыщенные воздухом растворители.

Нами была отмечена высокая фотоактивность ***E,E*-3.7**, что проявляется в уменьшении интенсивности флуоресценции при последовательной записи двух спектров флуоресценции разбавленного раствора ***E,E*-3.7** ($C_L = 7 \times 10^{-6}$ моль/л) в MeCN. Фотохимические превращения в процессе записи спектра были минимизированы путём уменьшения интенсивности возбуждающего света и соответствующем выборе длины волны возбуждения.

При добавлении перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) к раствору ***E,E*-3.7** (7.5×10^{-6} моль·л⁻¹) в MeCN наблюдаются изменения в спектрах стационарной флуоресценции, выражающиеся как в изменении положения максимумов спектров флуоресценции, так и в изменении интенсивности флуоресценции (рисунки 3.41, 3.42).

Исходя из рассчитанных нами ранее значений констант устойчивости комплексов лиганда **3.7** с катионами различных металлов (см. таблицу 3.18), были приготовлены растворы с преобладающим содержанием комплексов того или иного состава. Эти растворы были использованы для записи спектров флуоресценции и определения квантовых выходов флуоресценции (Таблица 3.19). Для комплексов **3.7** с катионами Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} состава 1:1 квантовые выходы флуоресценции по-сравнению с исходным

лигандом либо не изменяются (для Na^+), либо незначительно, на 20-40%, увеличиваются (для Mg^{2+} , Ca^{2+}). Двукратное увеличение квантовых выходов флуоресценции наблюдалось для комплексов **3.7** с Mg^{2+} и Ca^{2+} состава 1:2.

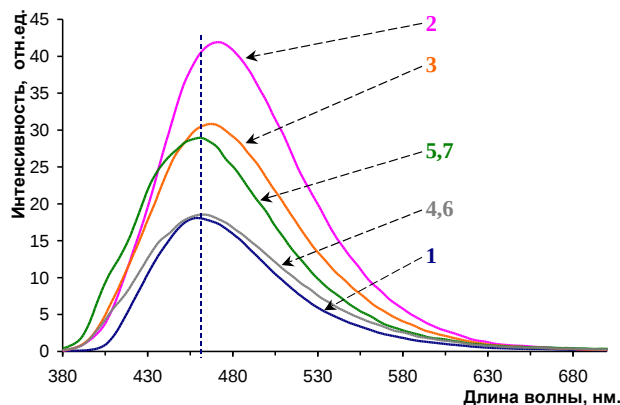


Рисунок 3.41. Спектры флуоресценции *E,E*-**3.7** и его комплексов с катионами щелочноземельных металлов: Ba^{2+} ($C_{\text{Ba}^{2+}} = 1.6 \times 10^{-4}$ – (2), 6×10^{-2} – (3), моль/л), Mg^{2+} и Ca^{2+} ($C_{\text{M}^{2+}} = 2 \times 10^{-5}$ – (4), (6), 3×10^{-3} – (5), (7), моль/л); растворитель – ацетонитрил ($T=294^\circ\text{K}$).

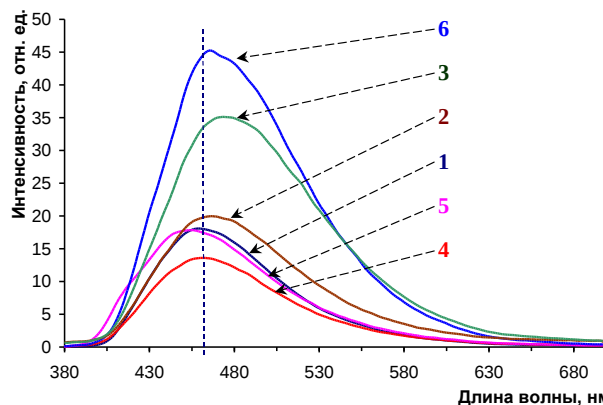


Рисунок 3.42. Спектры флуоресценции *E,E*-**3.7** и его комплексов с катионами щелочных металлов Rb^+ ($C_{\text{Rb}^+} = 6.1 \times 10^{-5}$ – (2), 7×10^{-4} – (3)), Na^+ ($C_{\text{Na}^+} = 6.9 \times 10^{-5}$ – (4), 6.1×10^{-3} – (5)) и K^+ ($C_{\text{K}^+} = 1 \times 10^{-3}$ – (6)); растворитель – ацетонитрил ($T=294^\circ\text{K}$).

Наиболее значительное увеличение квантовых выходов флуоресценции по отношению к исходному лиганду было обнаружено для комплексов с катионами K^+ и Ba^{2+} сэндвичевого типа состава $[\text{E,E-3.7}_2 \cdot (\text{M}^{\text{n}+})_2]$, что может быть связано с жесткой структурой комплексов этого типа, обусловленной строением комплексов и π -стэкинг-взаимодействием лигандов.

По данным, полученным при изучении влияния растворенного кислорода на тушение флуоресценции, было определено время жизни флуоресценции комплекса $[\text{3.7}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$, составившее 0.46 нс. Большее время жизни флуоресценции этого комплекса по-сравнению со свободным лигандом согласуется с увеличением квантового выхода флуоресценции при комплексообразовании.

При значительном увеличении концентрации Ba^{2+} сэндвичевый комплекс разрушается, а интенсивность флуоресценции уменьшается до уровня, наблюдаемого в комплексах с катионами Mg^{2+} и Ca^{2+} состава 1:2.

Отметим, что в свободном лиганде **3.7** и в его комплексах состава 1:1 и 1:2 основным процессом безызлучательной релаксации является *E*↔*Z*-фотоизомеризация. В комплексе 2:2 сэндвичевого типа *E*↔*Z*-фотоизомеризация полностью подавлена, однако вместо нее при фотовозбуждении возможно протекание межмолекулярной реакции циклоприсоединения, ведущей к образованию производных циклобутана.

Таблица 3.19. Спектральные характеристики *E,E*-3.7 и *E*-3.9.

Соединение	ЭСП *		Флуоресценция	
	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^{-4}$, $1/(\text{М} \cdot \text{см})$	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$ (сдвиг)	Φ – квант. выход флуоресценции
3.9	359.2	3.36	452	0.0069
3.7	374.5	6.26	461	0.011
[3.7·Mg ²⁺]	365.0	5.92	461 (0)	0.013
[3.7·(Mg ²⁺) ₂]	361.0	6.14	460 (-1)	0.022
[3.7 ₂ ·(Ba ²⁺) ₂]	356.0	5.73	472(11)	0.034
[3.7·(Ba ²⁺) ₂]	359.7	5.86	468 (7)	0.025
[3.7·Ca ²⁺]	363.6	5.86	462(1)	0.016
[3.7·(Ca ²⁺) ₂] ⁺	361.6	6.04	461 (0)	0.022
[3.7·Na ⁺]	370.0	5.92	461 (0)	0.011
[3.7·(Na ⁺) ₂]	366.3	6.18	452 (-9)	0.014
[3.7 ₂ ·(K ⁺) ₂]	365.5	5.76	467 (6)	0.033
[3.7 ₂ ·(Rb ⁺) ₂]	370.4	5.93	467 (6)	0.018
[3.7·(Rb ⁺) ₂]	366.3	6.00	475(14)	0.030
[3.7·Hg ⁺]	~440	–	464 (3)	0.0076
[3.7·(Hg ⁺) ₂]	~406	~4.2	533 (72)	0.0024
* - электронные спектры поглощения				

3.7 Фотохимическое поведение соединения 3.7 и его комплексов.

3.7.1 *E*↔*Z*-фотоизомеризация соединения 3.7.

Облучение раствора *E,E*-3.7 в MeCN светом с длиной волны 365 нм приводит к быстрому уменьшению оптической плотности в области ДПП (рисунок 3.43), пока не достигается квази-фотостационарное состояние. Этот процесс сопровождается появлением изобестической точки при 320 нм и характеризуется высоким квантовым выходом ($\Phi=0.48$). Полученное значение квантового выхода близко к значениям квантовых выходов *E-Z*-фотоизомеризации краунсодержащих стироловых красителей и краунсодержащих гетарилфенилэтиленов (0.5 – 0.6) [235]. При длительном облучении становится заметным протекание второго, малоэффективного фотохимического процесса с квантовым выходом менее 0.001. Этот процесс сопровождается появлением изобестической точки при 290 нм. Облучение ацетонитрильного раствора *E,E*-3.7 светом с длиной волны 313 или 405 нм приводит к аналогичным результатам, за исключением того, что первая изобестическая точка сдвигается до 319 и 322 нм соответственно.

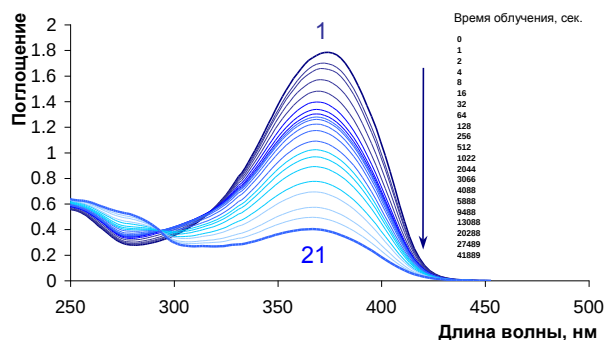


Рисунок 3.43. Спектры поглощения раствора *E,E*-3.7 в MeCN ($C_{3.7} = 3 \times 10^{-5}$ моль/л) при разных временах облучения (0 ÷ 42000 сек.) светом с длиной волны 365 нм. Справа приводится граф со значением времени облучения для каждого спектра.

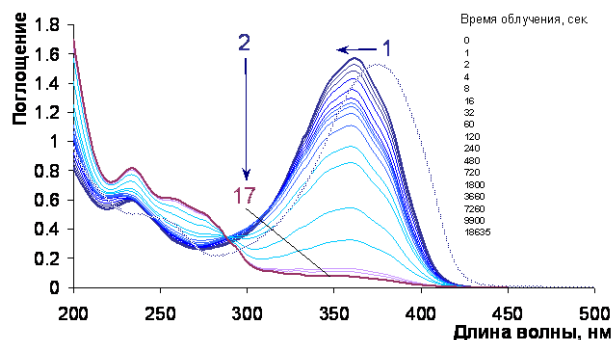


Рисунок 3.43. Спектры поглощения раствора 3.7 (1), комплекса $[3.7 \cdot (Mg^{2+})_2]$ в MeCN ($C_L = 3 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Mg^{2+}} = 7.0 \times 10^{-4}$ моль/л) при разных временах облучения (0 (2) ÷ 18600 сек. (17)) светом с длиной волны 365 нм. Справа приводится граф со значением времени облучения для каждого спектра.

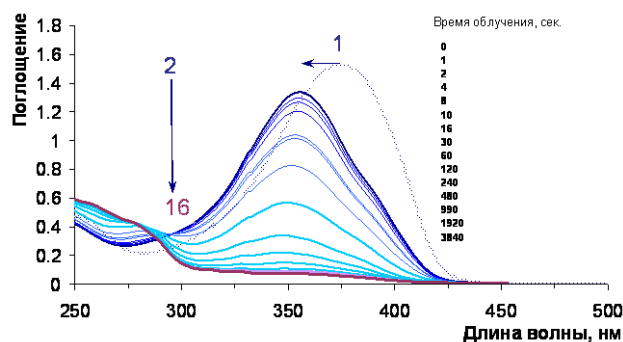


Рисунок 3.44. Спектры поглощения раствора 3.7 (1), комплекса $[(3.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ в MeCN ($C_{3.6} = 3 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ba^{2+}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л) при разных временах облучения (0 (2) ÷ 3840 сек. (16)) светом с длиной волны 365 нм. Справа приводится граф со значением времени облучения для каждого спектра.

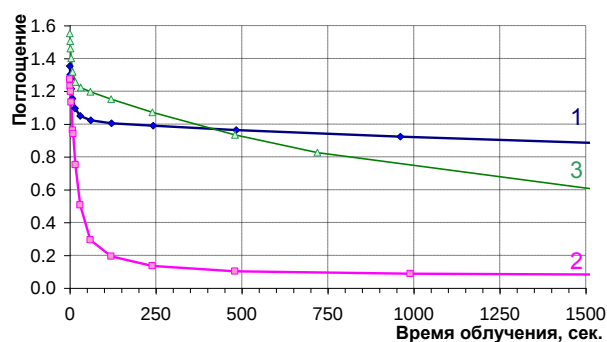


Рисунок 3.45. Зависимость оптической плотности на длине волны 365 нм раствора 3.7 в MeCN (1, $C_L = 2.4 \times 10^{-5}$ моль/л, MeCN) и его комплексов с Ba^{2+} (2, $C_L = 2.4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ba^{2+}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, MeCN) и Mg^{2+} (3, $C_L = 2.4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Mg^{2+}} = 7 \times 10^{-4}$ моль/л, MeCN) от времени облучения.

Мы предполагаем, что первый, более эффективный фотохимический процесс является $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризацией, что характерно для краунсодержащих 2-стирилбензотиазолов [222]. Поскольку в *E,E*-3.7 есть две двойные $C=C$ связи, способные к $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации, при облучении раствора *E,E*-3.7 можно ожидать образования как *E,Z*-3.7, так и *Z,Z*-3.7.

Продукты фотопревращения соединения *E,E*-3.7 были разделены и проанализированы с помощью метода ВЭЖХ (рис. 3.46-3.49). Хроматографический анализ раствора 3.7 в квази-фотостационарном состоянии, полученном после облучения в течение 64 секунд светом с длиной волны 365 нм, показал образование как минимум четырех фотопродуктов с временами удерживания 2.9, 2.8, 3.2, 3.5 мин. (пики 1 - 4 на хроматограмме, рис. 3.47). Их спектры поглощения представлены на вставке на рисунке 3.47 и на рисунке 3.48.

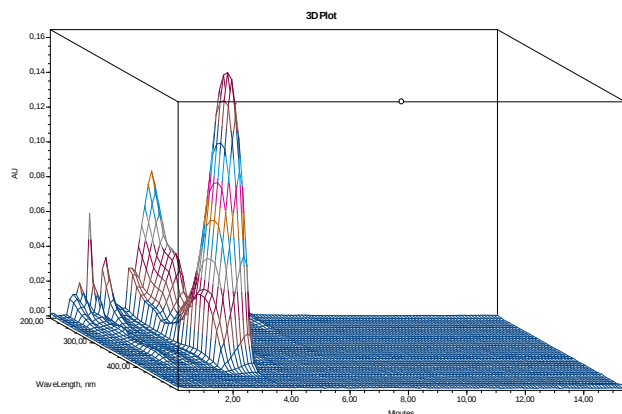


Рисунок 3.46. Трёхмерная хроматограмма *E,E*-3.7 (MeCN:вода 4:1, колонка C-18 Symmetry, 5 μ m).

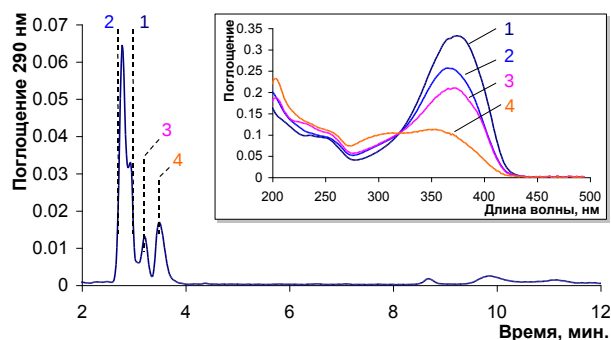


Рисунок 3.47. Хроматограмма раствора *E,E*-3.7 в MeCN после 64 секунд облучения (365 нм) и нормализованные на 320 нм спектры поглощения компонент (пики 1 – 4, времена удерживания 2.9, 2.8, 3.2, 3.5 мин.).

Спектр поглощения фотопродукта (см. рисунок 3.48, кривая 5) со временем удерживания 3.5 мин практически совпадает со спектром *Z*-изомера монокраун-эфира 3.9 (см. рисунок 3.48, кривая 4). Это может означать, что обе C=C-связи в данном изомере соединения 3.7 находятся в *Z*-положении. Поэтому этот продукт мы отнесли к *Z,Z*-3.7.

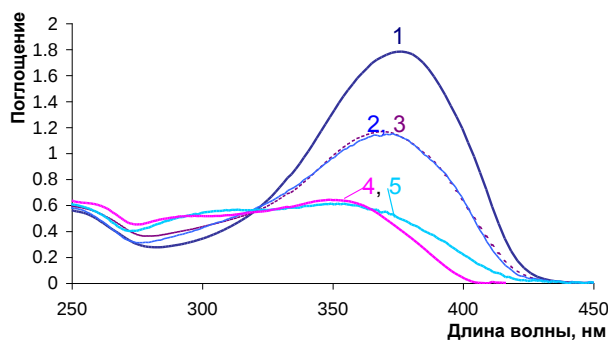


Рисунок 3.48. Спектр поглощения *E,E*-3.7 $C=3 \times 10^{-5}$ моль/л в MeCN (1), расчётного спектра *E,Z*-3.7 по методу Фишера (3), двух спектров фотоизомеров, выделенных с помощью ВЭЖХ (см. рисунок 3.47, времена удерживания 3.2 и 3.5 мин соответственно) (2, 5) и спектр *Z*-3.9 (4).

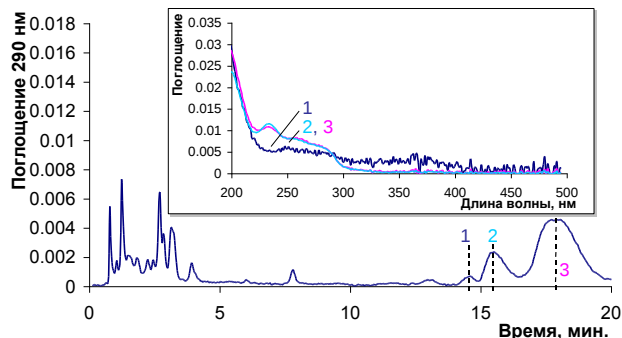


Рисунок 3.49. Хроматограмма раствора *E,E*-3.7 в MeCN после 4 часов облучения и нормализованные (на 290 нм) спектры поглощения компонент (пики 1 – 3, времена удерживания 14.6, 17.8, 15.5 мин.).

Спектр поглощения фотопродукта со временем удерживания 3.2 мин (см. рисунок 3.48, кривая 2) по интенсивности ДПП занимает промежуточное положение между спектром *E,E*-3.7 и спектром фотопродукта со временем удерживания 3.5 мин. На этом основании мы отнесли этот продукт к *E,Z*-3.7, в котором только одна C=C-связь фотоизомеризована (рисунок 3.50).

Как известно, спектр поглощения изомера **B** в обратимой фотореакции $A \rightleftharpoons B$ может быть рассчитан по методу Фишера [161], если известны спектр поглощения изомера **A** и спектры фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с двумя различными длинами волн. В нашем случае метод Фишера с формальной точки зрения

неприменим, поскольку при фотоизомеризации **E,E-3.7** возможно образование двух изомеров: **E,Z-3.7** и **Z,Z-3.7**. Тем не менее, проведенный расчет по методу Фишера для системы, включающей спектр раствора **E,E-3.7** и спектры квази-фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с двумя различными длинами волн, позволил получить спектр поглощения компонента **B**, очень близкий к спектру фотопродукта, выделенному с помощью ВЭЖХ и отнесенному нами к **E,Z-3.7**. На этом основании мы сделали вывод, что в квази-фотостационарном состоянии основным продуктом фотоизомеризации является **E,Z-3.7**, а содержание изомера **Z,Z-3.7** невелико. Небольшое различие в положении изобестической точки в квази-фотостационарных состояниях, полученных при облучении **E,E-3.7** светом с различными длинами волн, свидетельствует об изменяющемся вкладе **Z,Z-3.7** в соответствующие квази-фотостационарные состояния.

3.7.2 Фотодимеризация соединения 3.7.

При длительном, в течение 4 – 5 часов, облучении раствора **E,E-3.7** в MeCN светом с длиной волны 365 нм происходит накопление продуктов малоэффективной фотохимической реакции, отличной от **E $\rightleftharpoons$ Z**-фотоизомеризации. Продукты этой фотохимической реакции были изучены с использованием методов ВЭЖХ, спектроскопии ЯМР ^1H и ВЭЖХ, совмещенном с ИЭР масс-спектрометрией.

Из раствора **E,E-3.7** в MeCN после облучения в течение 4 часов светом с длиной волны 365 нм с помощью ВЭЖХ были выделены два фотопродукта со временами удерживания 15.5 и 17.8 мин. УФ-спектры этих соединений (см. рисунок 3.49, кривые 2,3) сходны со спектром производного циклобутана, образование которого мы наблюдали при фотолизе комплексов лиганда **3.9** с Ba^{2+} [236].

С помощью спектроскопии ЯМР ^1H было подтверждено, что в результате продолжительного фотолиза **E,E-3.7** образуются производные циклобутана. Сравнение спектров ЯМР (рисунки 3.51, 3.53) исходного раствора **E,E-3.7** и раствора после облучения в течение 4 часов показало, что **E,E-3.7** в результате облучения полностью израсходован. В спектрах ЯМР ^1H отсутствуют сигналы протонов двойной связи (δ 7.55-7.7 м.д.) и имеются сигналы протонов циклобутана (δ 4.9-5.4 м.д.). Низкая растворимость циклобутановых производных в органических растворителях не позволила провести их более подробный анализ с использованием методов COSY и NOESY, поэтому, точное строение изомеров циклобутанов не установлено.



посредством а) образования комплекса с катионом Ba^{2+} или б) π -стекинг взаимодействия.

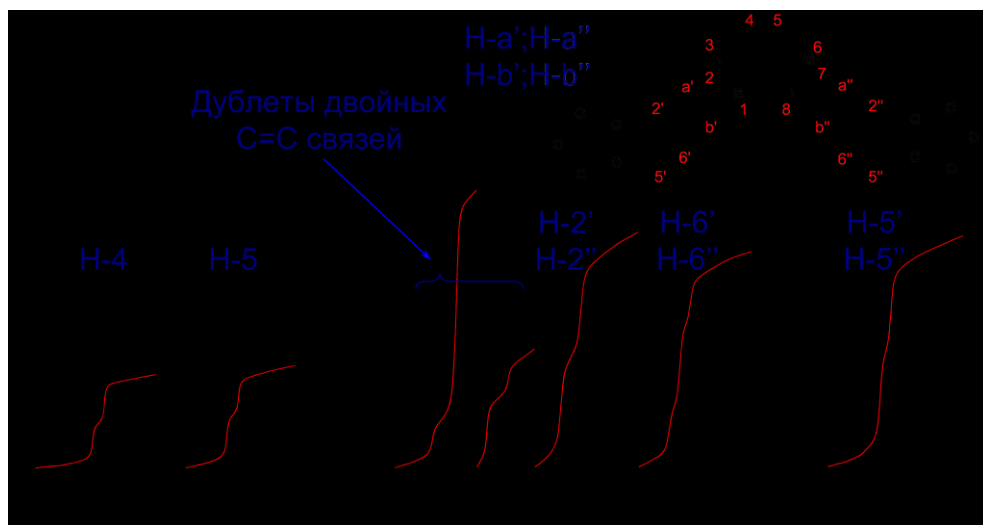


Рисунок 3.51. Ароматическая и алифатическая области ЯМР ^1H спектра *E,E*-3.7 в DMSO- d_6 , 25°C.

В работах [149, 237, 238] была обнаружена димеризация стироловых красителей в присутствии катионов металлов, приводящая к образованию циклобутанов при облучении. Для соединения **3.9** показано, что в присутствии катионов бария происходит образование комплекса типа "сэндвич" с расположением молекул в стопке друг над другом [236]. Фотолиз таких комплексов приводит к образованию циклобутановых производных, однако

в отсутствие катионов металлов во всех перечисленных случаях процесс фотоциклоприсоединения не наблюдался.

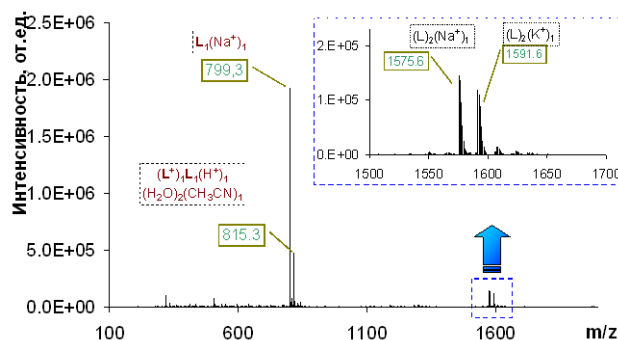


Рисунок 3.52. Масс-спектр раствора *E,E*-3.7 в MeCN.

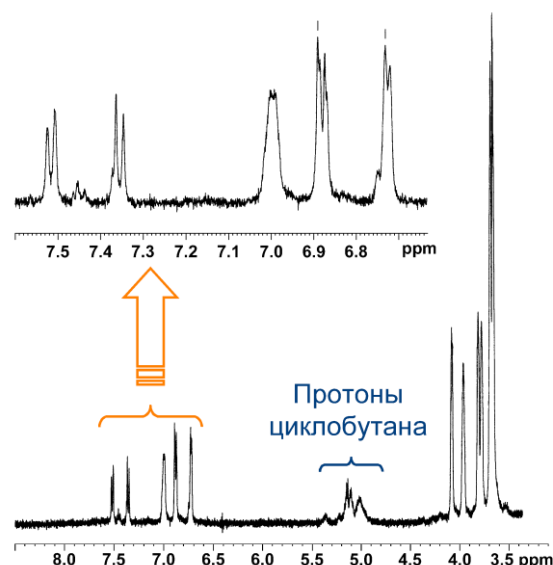


Рисунок 3.53. ЯМР ^1H спектр продуктов фотопревращения *E,E*-3.7 после облучения с $\lambda_{\text{обл.}}=365$ нм в течение 12-ти часов.

Образование фотодимеров при облучении *E,E*-3.7 является необычным. Можно предположить, что в случае соединения 3.7 процесс [2+2]-фотоциклоприсоединения происходит в димерах, образующихся в растворе 3.7 за счет π -стэкинг-взаимодействия протяженных хромофорных систем (см. рисунок 3.50).

Дополнительное подтверждение этому было найдено при проведении масс-спектрометрического анализа раствора лиганда 3.7 методом ИЭР. Кроме пика комплексов основного соединения 3.7 с катионами Na^+ (m/z 799.3), обнаружено присутствие пиков димеров $[\text{3.7}_2\text{Na}^+]$ и $[\text{3.7}_2\text{K}^+]$ (m/z 1575.6 и m/z 1591.6 соответственно, рисунок 3.52).

3.7.3 Фотодимеризация комплексов соединения 3.7 с катионами бария.

При облучении раствора комплекса $[\text{3.7}_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$ в ацетонитриле светом с длиной волны 365 нм наблюдается быстрое понижение интенсивности длинноволновой полосы поглощения (рисунок 3.44), что было интерпретировано нами на основании данных ВЭЖХ, УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии как эффективное протекание реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Согласно данным ВЭЖХ, ни на одной из стадий фотолиза не образуются *Z*-изомеры. Установлено, что даже при самых коротких временах облучения в смеси отсутствуют изомеры *E,Z*-3.7 или *Z,Z*-3.7, но образуются фотопродукты, имеющие большие времена удерживания (20-24 мин), что соответствует продуктам фотоциклоприсоединения. Спектры поглощения этих продуктов (см. рисунок 3.54, кривые 1-3) также соответствуют спектрам циклобутановых производных, полученных при

длительном облучении раствора лиганда **3.7** в отсутствии катионов металлов (см. рисунок 3.49).

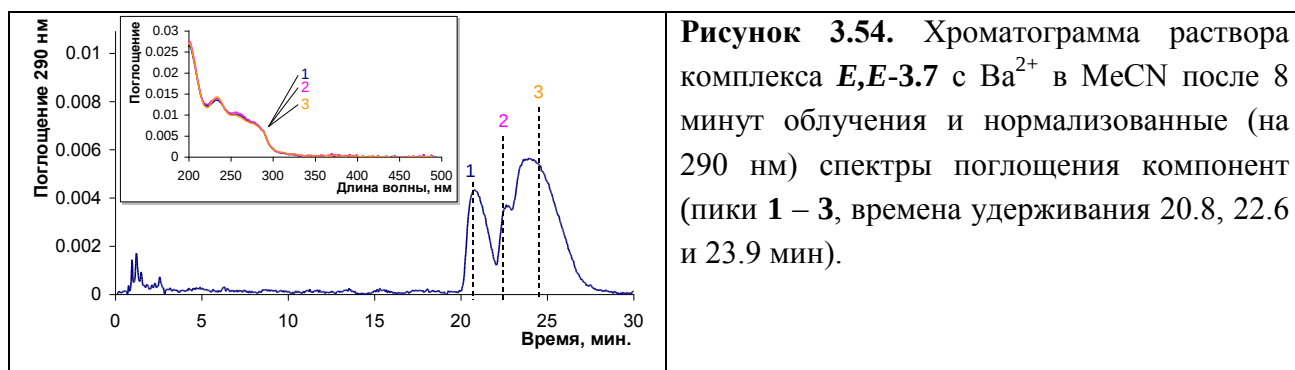


Рисунок 3.54. Хроматограмма раствора комплекса *E,E*-**3.7** с Ba^{2+} в MeCN после 8 минут облучения и нормализованные (на 290 нм) спектры поглощения компонент (пики 1 – 3, времена удерживания 20.8, 22.6 и 23.9 мин).

Полное подавление *E-Z*-фотоизомеризации в комплексе $[(E,E\text{-}3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$ может происходить из-за того, что обе молекулы *E,E*-**3.7** в комплексе фиксируются катионами бария на близком расстоянии друг от друга, что создает стерические препятствия для фотоизомеризации. Одновременно $\text{C}=\text{C}$ связи оказываются благоприятно расположенными для протекания межмолекулярной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (рисунок 3.50). Действительно, измеренный нами квантовый выход реакции фотоциклоприсоединения оказался высоким ($\phi_{[2+2]}=0.26$). Из-за возможного участия в комплексообразовании с катионами бария нескольких конформеров *E,E*-**3.7**, можно предложить несколько различных структур комплекса $[(E,E\text{-}3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$, в которых $\text{C}=\text{C}$ связи расположены благоприятно для протекания реакции фотоциклоприсоединения. Появление, по крайней мере, трёх пиков фотодимеров на хроматограмме (рисунок 3.54) согласуется с тем, что в образовании комплекса $[(E,E\text{-}3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$ участвует несколько конформеров **3.7**.

Одна из возможных структур комплекса $[(E,E\text{-}3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$, оптимизированная методом молекулярной механики MM+ с алгоритмом оптимизации Polak-Ribiere, представлена на рисунке 3.55.

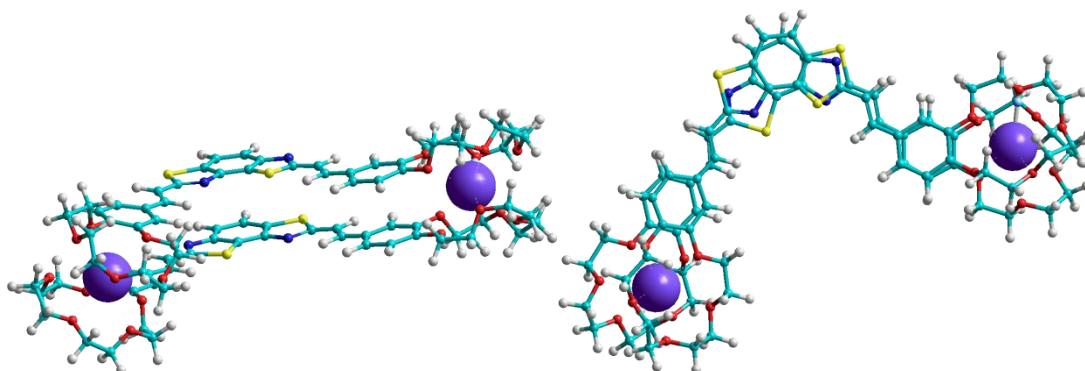


Рисунок 3.55. Оптимизированная структура молекулы комплекса $[(3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$, MM+, вид сбоку и сверху.

Облучение ацетонитрильного раствора комплекса $[(E,E\text{-}3.7)_2(\text{Ba}^{2+})_2]$ светом с длиной волны 405 нм позволило установить, что фотоциклоприсоединение с участием двух пар двойных связей протекает последовательно. На рисунке 3.56 показаны спектры поглощения

раствора комплекса $[(E,E-3.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ в ацетонитриле при облучении светом с длиной волны 405 нм. Как видно, даже при очень длительных временах облучения сохраняется ДПП в циклоаддукте, что свидетельствует о том, что реакция фотоциклоприсоединения останавливается на стадии образования только одного циклобутанового кольца в том случае, когда облучение проводится светом с такой длиной волны, которая уже практически не поглощается образовавшимся продуктом.

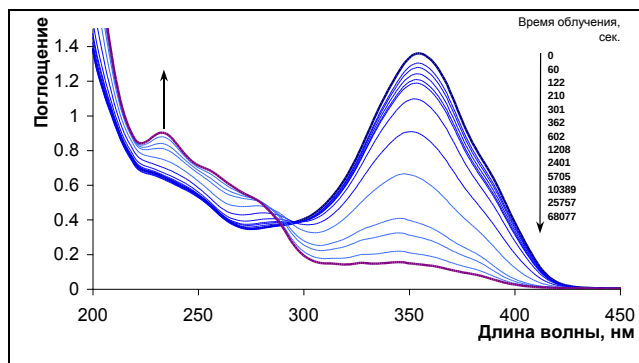


Рисунок 3.56. Спектры поглощения раствора 3.7 (1), комплекса $[3.7_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ в MeCN ($C_{3.7} = 2.4 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ba^{2+}} = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л) при разных временах облучения (0 (1) ÷ ~19 часов. (13)) светом с длиной волны 405 нм.

Образование продуктов фотодимеризации при облучении $[(E,E-3.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ было подтверждено при совместном использовании ВЭЖХ и ИЭР-МАСС спектрометрии с измерением точных молекулярных масс. Раствор комплекса $[(E,E-3.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ облучался ($\lambda_{возб.} = 365$ нм) в MeCN до полного исчезновения ДПП. Хроматограмма полученного раствора показала присутствие трёх фотопродуктов, соответствующих пикам 1, 2 и 3 (рисунок 3.57). Масс-спектры всех трёх продуктов совпадают между собой, что согласуется с образованием трех изомерных циклоаддуктов. На рисунке 3.58 приведён масс-спектр *E,E*-3.7 и фотопродукта, соответствующего пику 1 на рисунке 3.57. Данные измерения точных молекулярных масс приведены в таблице 3.19.

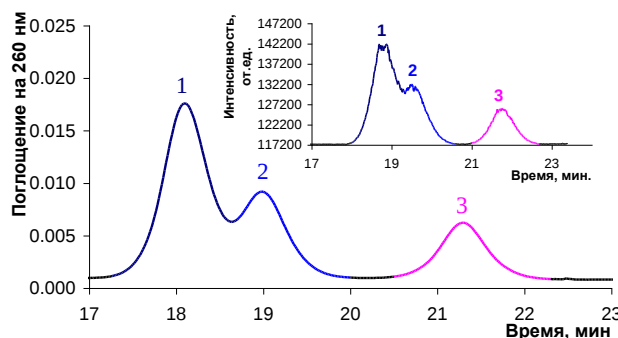


Рисунок 3.57. Хроматограмма раствора комплекса *E,E*-3.7 с Ba^{2+} в MeCN после длительного облучения. Вставка – хроматограмма, полученная с ионного детектора ИЭР масс спектрометра.

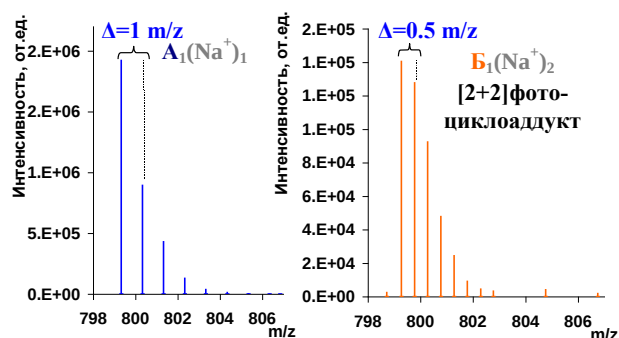


Рисунок 3.58. Основной пик масс-спектра раствора *E,E*-3.7 в MeCN (А) и продукта фотохимической реакции комплекса *E,E*-3.7 с Ba^{2+} после облучения – 3.15 (рисунок 3.50) (Б – хроматограмма на рисунке 3.57, пик 1).

Таблица 3.19. Результаты измерения точной молекулярной массы продуктов, соответствующих пикам **1**, **2** и **3** хроматографического разделения раствора комплекса $[(E,E-3.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ в MeCN после облучения светом 365 нм (рисунок 3.57) при использовании ВЭЖХ и ИЭР масс-спектрометрии.

Пик №	Экспериментальная масса	Расчётная масса	Отклонение массы (mmu; ppm).	Молекулярная (брутто) формула:
1	1598.47061	1598.46701	3.60; 2.25	$^{12}C_{80}^{1}H_{88}^{14}N_4^{23}Na_2^{16}O_{20}^{32}S$ 4
2	1598.47103	1598.46701	4.02; 2.52	$^{12}C_{80}^{1}H_{88}^{14}N_4^{23}Na_2^{16}O_{20}^{32}S$ 4
3	1598.47114	1598.46701	4.13; 2.59	$^{12}C_{80}^{1}H_{88}^{14}N_4^{23}Na_2^{16}O_{20}^{32}S$ 4

Катионы $3.7 \cdot Na^+$ и $3.15 \cdot (Na^+)_2$, детектируемые в ИЭР-МАСС спектрах растворов **3.7** и фотопродукта **3.15** соответственно, имеют одинаковое отношение m/z , но различающиеся в два раза заряды. Поэтому пики в ИЭР-МАСС спектрах, соответствующие этим катионам, хотя и расположены одинаково на шкале m/z , однако имеют различное распределение изотопных пиков ^{13}C (рисунок 3.58). Расстояние между последовательными изотопными пиками ^{13}C в спектре $3.7 \cdot Na^+$ составляет 1 m/z , что соответствует заряду частицы $z=1$, а расстояние между последовательными изотопными пиками ^{13}C в спектре $3.15 \cdot (Na^+)_2$ равно 0.5 m/z , что соответствует заряду частицы $z=2$. Это наблюдение позволило вычислить массы, приведённые в таблице 3.18, и установить, что пикам 1, 2 и 3 на хроматограмме соответствуют продукты фотоциклоприсоединения **3.15**.

3.7.4 Фотоизомеризация и фотодимеризация комплексов соединения **3.7** с катионами магния.

Фотохимические превращения ацетонитрильного раствора лиганда **3.7** в присутствии избытка катионов Mg^{2+} качественно соответствуют фотопревращениям свободного лиганда **3.7**. При облучении такого раствора светом с длиной волны 365 нм временная зависимость величины оптической плотности соответствует протеканию эффективной реакции $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации комплекса $[3.7 \cdot (Mg^{2+})_2]$ и менее эффективной конкурирующей реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в которую вступает, по-видимому, содержащийся в растворе в небольшом количестве комплекс $[(3.7)_2 \cdot (Mg^{2+})_2]$ (рисунок 3.59, 3.60). Это подтверждается данными, полученными при изучении продуктов фотопревращения с помощью ВЭЖХ. Образование *Z*-изомера становится очевидным уже через 4 секунды облучения комплекса $[3.7 \cdot (Mg^{2+})_2]$. Превращение в фотодимер становится заметным уже через 32 минуты облучения и завершается за 2 часа, что примерно в 8 раз быстрее, чем в случае свободного лиганда **3.7**.

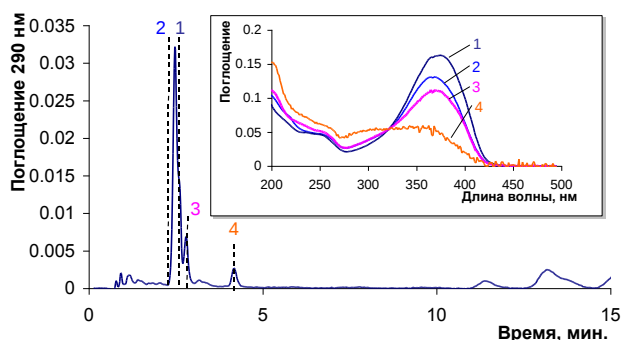


Рисунок 3.59. Хроматограмма раствора комплекса *E,E*-3.7 с Mg^{2+} в MeCN после 8 минут облучения и нормализованные (на 320 нм) спектры поглощения компонент (пики 1 – 4, времена удерживания 2.6, 2.5, 2.8, 4.2 мин.).

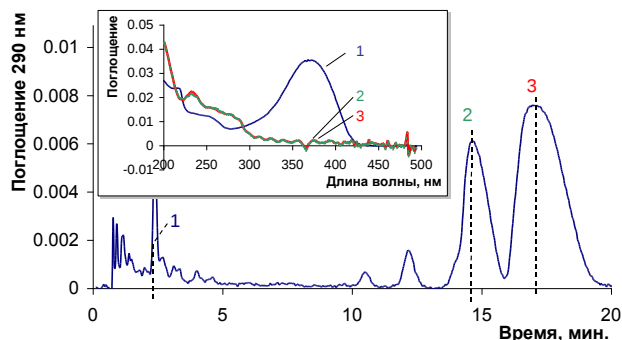


Рисунок 3.60. Хроматограмма раствора комплекса *E,E*-3.7 с Mg^{2+} в MeCN после 32 минут облучения и нормализованные (на 290 нм) спектры поглощения компонент (пики 1 – 3, времена удерживания 2.4, 14.7 и 17.11 мин.).

Спектры поглощения продуктов фотоциклоприсоединения с временами удерживания, соответствующими точкам **A**, **Б** и **В** на хроматограмме, были получены с использованием фотодиодной матрицы (рисунки 3.61, 3.62). Анализ полученных результатов показал, что в реакции фотоциклоприсоединения образование двух циклобутановых колец происходит последовательно, как это наблюдалось и в случае бариевых комплексов. Так, продукт со временем удерживания 18 минут, полученный при хроматографическом разделении раствора комплекса *E,E*-3.7 с Mg^{2+} после двух минут облучения, был отнесен нами к циклоаддукту, имеющему только одно циклобутановое кольцо, поскольку в его спектре поглощения (**В** на рисунке 3.62) сохраняется малоинтенсивная длинноволновая полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм. Продукт со временем удерживания 12 минут, полученный при хроматографическом разделении раствора комплекса *E,E*-3.7 с Mg^{2+} после 4-х часов облучения, был отнесен к циклоаддукту с двумя циклобутановыми кольцами, поскольку в его спектре поглощения (**Б** на рисунке 3.62) длинноволновая полоса поглощения полностью отсутствует.

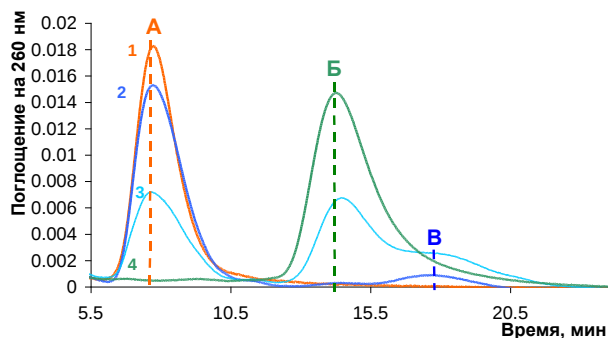


Рисунок 3.61. Хроматограмма раствора комплекса *E,E*-3.7 с Mg^{2+} в MeCN при разных временах облучения: 1 – 0 сек, 2 – 2 мин., 3 – 36 мин, 4 – 4 часа.

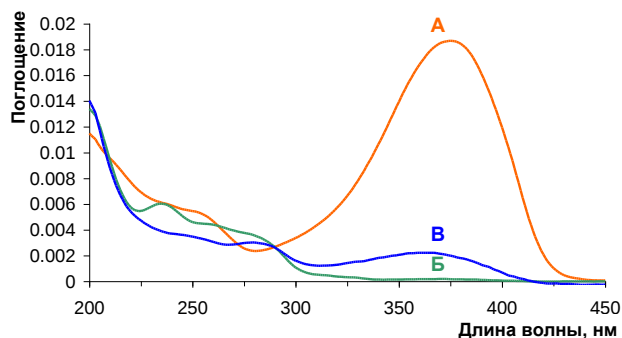


Рисунок 3.62. Спектры поглощения продуктов с временами удерживания, соответствующими пикам **A**, **Б** и **В** на хроматограмме (см рисунок 3.61).

Таким образом, нами показано, что комплексообразование лиганда **3.7** с катионами бария приводит к резкому изменению фотохимического отклика от эффективной реакции $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации до эффективной реакции $[2+2]$ - фотоциклоприсоединения. В комплексе сэндвичевого типа $[(\mathbf{3.7})_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_2]$ взаимная ориентация и близкое расположение двойных $\text{C}=\text{C}$ связей соседних лигандов приводят к полному подавлению реакции $Z \rightleftharpoons E$ -фотоизомеризации и ускорению реакции фотоциклоприсоединения. Реакция фотоциклоприсоединения включает последовательное образование циклобутановых колец. Фотохимическое поведение комплекса $[\mathbf{3.7} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2]$ аналогично поведению свободного лиганда **3.7**. Тот факт, что катионы магния также ускоряют и реакцию ФЦП, хотя и менее эффективно, чем катионы бария, позволяет предположить существование в растворе также и комплекса $[(\mathbf{3.7})_2 \cdot (\text{Mg}^{2+})_2]$. Однако, спектроскопически комплекс $[(\mathbf{3.7})_2 \cdot (\text{Mg}^{2+})_2]$ не был обнаружен, вероятно, из-за его низкой концентрации.

3.8. Супрамолекулярная агрегация и фотохимия краунсодержащих моно- и бис(стирил)бипиридинов.

Бипиридины и их производные представляют особый интерес благодаря их широкому применению как лигандов в катализе [239, 240], координационной и супрамолекулярной химии [241], металлсодержащих полимерах [242], молекулярной электронике и оптоэлектронных устройствах [243, 244], для построения фотоактивных рутениевых и рениевых комплексов [245, 246]. С точки зрения координационной химии производные бипиридинов являются отличными строительными блоками для создания наноразмерных разветвленных трехмерных архитектур с четко определенным составом. Примером могут служить октаэдрические комплексы Fe^{2+} , Ru^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} [247-249], псевдо-тетраэдрические комплексы Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} [250]. В этих системах катионы металлов играют двоякую роль, во-первых, они определенным образом ориентируют лиганды в пространстве, а во-вторых – являясь кислотами Льюиса, инициируют внутрилигандный перенос заряда. Объединение в одной молекуле полипиридинового ядра и хромоионофорного фрагмента открывает путь к получению химических сенсоров нового типа [251-257].

В данном разделе рассматриваются процессы комплексообразования и агрегации производных бипиридинов, в которых в роли хромоионофоров выступают краунсодержащие стирилы. Наличие в молекуле фрагментов бипиридина и краун-эфира, имеющих сродство к катионам различной природы, позволяет получать на их основе как моно- так и биметаллические комплексы различной архитектуры. Мы также рассматриваем

возможность управления оптическими характеристиками молекулярных агрегатов путем комплексообразования.

Строение соединений **3.10**, **3.11**.

Строение соединений **3.10** и **3.11** установлено методом спектроскопии ЯМР ^1H . В растворе **3.10** и **3.11** существуют в виде *E*-изомеров согласно константам спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов, равным 16.2 Гц (рисунок 3.63).

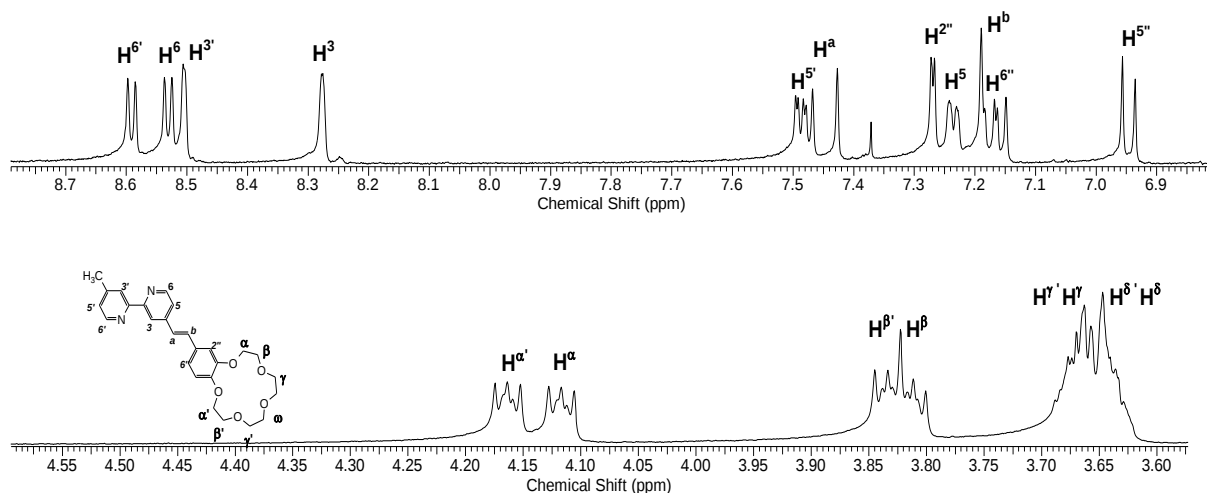


Рисунок 3.63. Спектр ЯМР ^1H *E*-**3.11** в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

Отсутствие в NOESY спектрах кросс-пиков между H-3 и H-3' позволяет предположить, что фрагменты пиридина располагаются в *анти*-положении по отношению друг к другу. Этот факт находится в полном согласии с данными по оптимизации структуры соединения (рисунок 3.64).

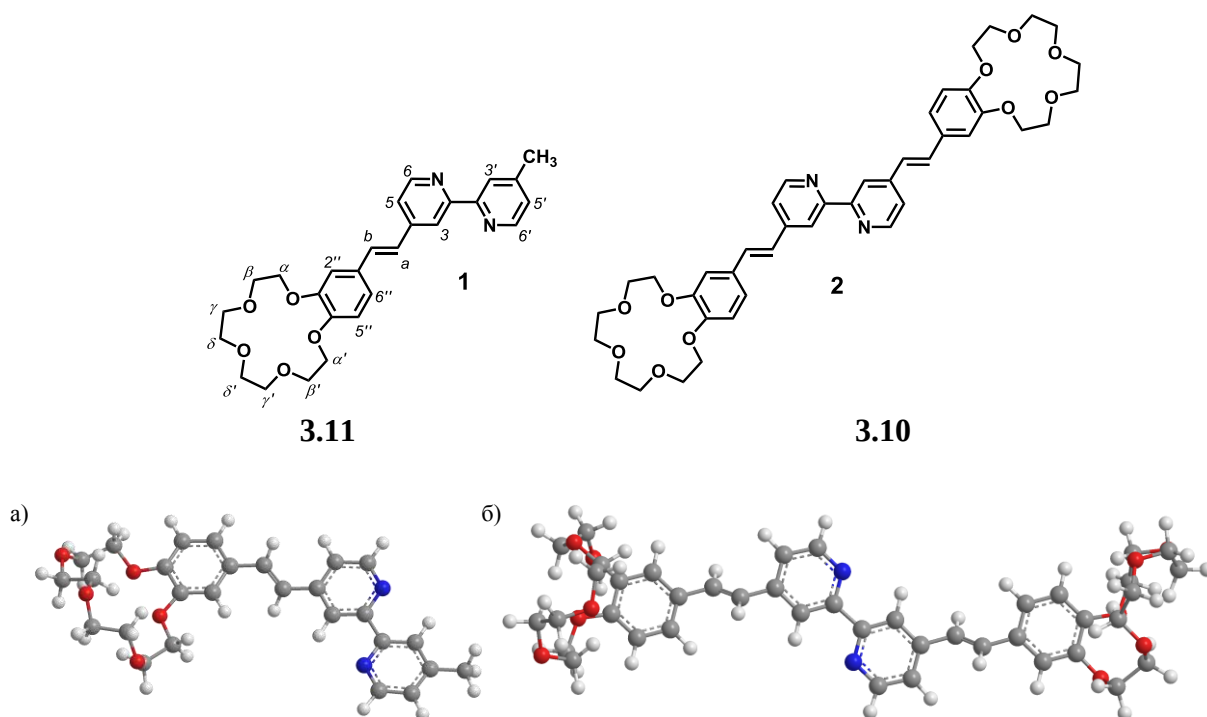
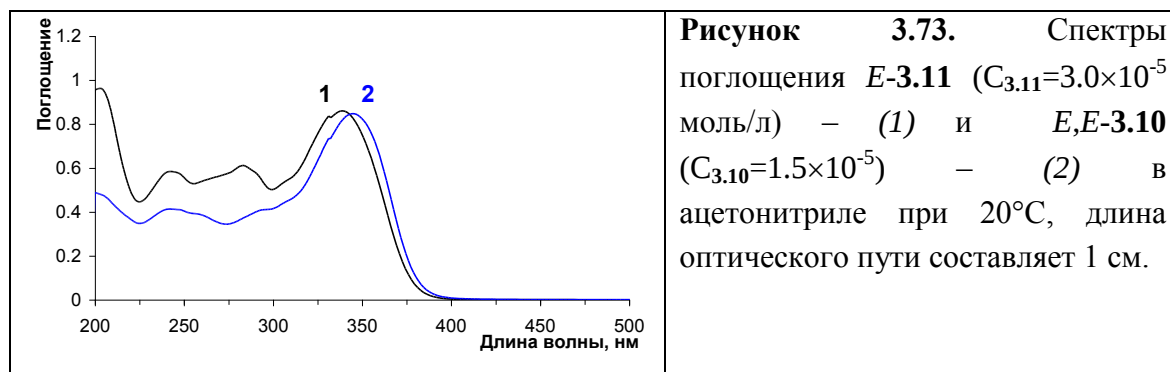


Рисунок 3.64. Оптимизированная структура молекул *E*-**3.11** (а) и *E,E*-**3.10** (б), РМ6.

Электронная спектроскопия.

Электронные спектры поглощения **E-3.11** и **E,E-3.10** в MeCN характеризуются наличием интенсивных ДПП с максимумами 339 нм ($\epsilon_{\text{макс}}=28700 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (рисунок 3.65, кривая 1) и 345 нм ($\epsilon_{\text{макс}}=56500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (рисунок 3.65, кривая 2) соответственно.



ДПП **E,E-3.10** сдвинута bathochromно на 6 нм по отношению к ДПП монокраунсодержащего аналога **3.11**, вероятно, из-за электронного влияния друг на друга двух хромофорных частей молекулы. Коэффициент молярного поглощения **E,E-3.10** близок к удвоенному коэффициенту молярного поглощения для **E-3.11**. Отметим, что ДПП **E,E-3.10** сдвинута гипсохромно на 29 нм по отношению к ДПП **E,E-3.7** за счет меньшей протяженности хромофоров в **E,E-3.10**.

3.8.1. Комплексообразование соединений **E-3.11** и **E,E-3.10**

Комплексообразование лигандов **E-3.11** и **E,E-3.10** с катионами металлов определяется наличием в молекулах-лигандах нескольких потенциальных мест связывания катионов, а именно, фрагмента 2,2'-бипиридина и краун-эфирного остатка, обладающих различным сродством к катионам. 2,2'-Бипиридин образует комплексы со многими катионами переходных и тяжелых металлов, а также с протонами. Бензо-15-краун-5 имеет сродство к катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

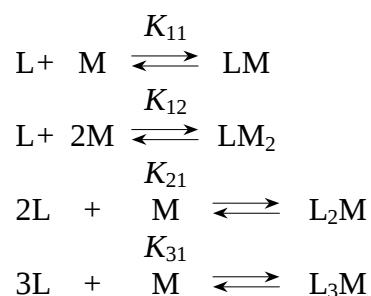
Добавление к растворам **E-3.11** и **E,E-3.10** ($C=3.0\times 10^{-5}$ М, MeCN) перхлоратов Zn(II), Cd(II), Co(II), Fe(II), Hg(II) (рисунки 3.74, 3.75) приводит к исчезновению ДПП лигандов и появлению новой ДПП, смещенной в красную область спектра, что свидетельствует о взаимодействии катионов с бипиридиновым фрагментом молекул. Bathochromный сдвиг ДПП связан с тем, что появление положительного заряда на бипиридиновом фрагменте облегчает внутримолекулярный перенос заряда от краун-эфирного фрагмента на гетероциклическое ядро лигандов при электронном возбуждении. Взаимодействие **E-3.11** и **E,E-3.10** с перхлоратами Zn(II), Co(II), Cd(II) и Hg(II) не ограничивается bathochromным сдвигом ДПП лиганда и сопровождается более сложными спектральными изменениями,

которые проявляются при высоких концентрациях катионов и, вероятно, связаны с координацией катионов по краун-эфирным фрагментам. Взаимодействие лигандов **3.11** и **3.10** с перхлоратом Fe(II) сопровождается батохромным сдвигом ДПП и появлением новой полосы поглощения в области 500-600 нм, обусловленной переходом с переносом заряда металл-лиганд, что характерно для комплексов двухвалентного железа с бипиридином и фенантролином.

Добавление к растворам **E-3.11** и **E,E-3.10** ($C=3.0 \times 10^{-5}$ М, MeCN) перхлората кальция сопровождается гипсохромным сдвигом ДПП (рисунок 3.77) из-за образования комплексов с координацией катионов кальция по краун-эфирным фрагментам. При электронном переходе, соответствующем ДПП **E-3.11** и **E,E-3.10** происходит смещение электронной плотности от бензокраун-эфира к гетероциклической части. Расположение катиона в краун-эфирной полости затрудняет этот переход, что приводит к гипсохромному сдвигу ДПП.

Для установления состава, структуры и констант устойчивости комплексов **3.11** и **3.10** с различными катионами применялись методы электронной спектроскопии, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрия с ионизацией при электрораспылении.

Определение стехиометрии и констант устойчивости комплексов **3.11** и **3.10** с перхлоратами металлов и хлорной кислотой проводилось методом спектрофотометрического титрования с использованием расчетной программы "SpecFit32". При расчете констант устойчивости учитывали возможность образования комплексов согласно следующим схемам:



где L = **E-3.11** или **E,E-3.10**, M – катион металла.

В качестве примера на рисунках 3.74, 3.75 приведены электронные спектры поглощения **E-3.11** и **E,E-3.10** при различной концентрации $Zn(ClO_4)_2$, которые были использованы для расчета констант устойчивости комплексов (Таблица 3.20). Как показывают расчеты, набор спектральных данных для лигандов **E-3.11** и **E,E-3.10** и $Zn(ClO_4)_2$ соответствует образованию комплексов состава $[L_3 \cdot Zn^{2+}]$. Вероятная структура этих комплексов приведена на рисунке 3.76.

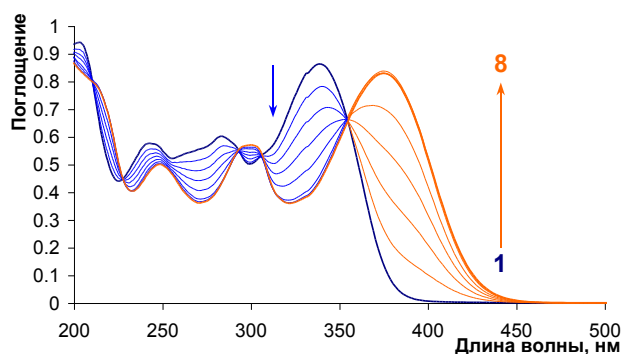


Рисунок 3.74. Электронные спектры поглощения **E-3.11** при различной концентрации перхлората цинка ($C_{Zn^{2+}}$ = от 0 (1) до 1.4×10^{-5} (8), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.11} = 3.0 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T=294^\circ\text{K}$).

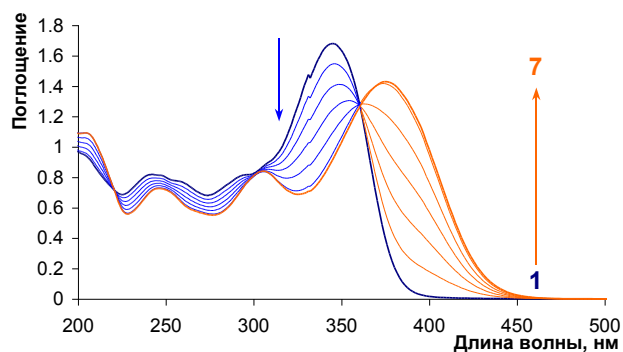


Рисунок 3.75. Электронные спектры поглощения **E,E-3.10** при различной концентрации перхлората цинка ($C_{Zn^{2+}}$ = от 0 (1) до 1.2×10^{-5} (7), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.10} = 3.0 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T=294^\circ\text{K}$).

Сравнение констант устойчивости комплексов $[L_3 \cdot Zn^{2+}]$ показывает, что для лигандов **E-3.11** и **E,E-3.10** их значения близки между собой, что связано с практически полной идентичностью центров координации Zn^{2+} в этих молекулах.

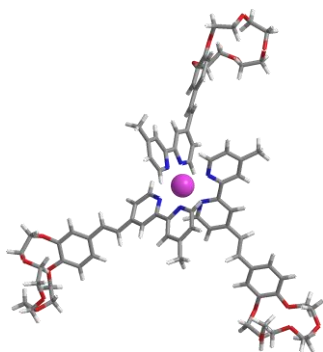
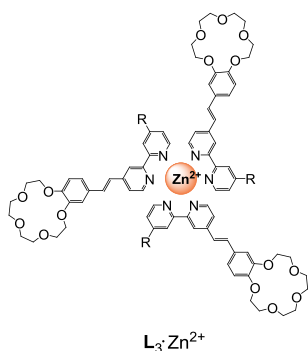
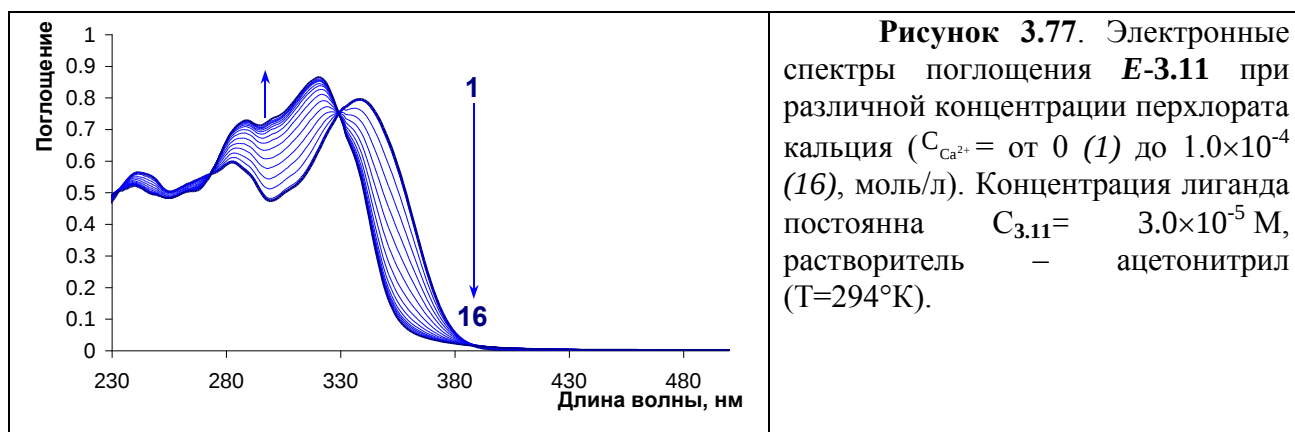


Рисунок 3.76. Схема комплекса $[(E-3.11)_3 \cdot Zn^{2+}]$ и его оптимизированная структура, метод PM6.

Таблица 3.20. Константы устойчивости комплексов **E-3.11** и **E,E-3.10** с катионами Ca^{2+} и Zn^{2+} и их квантовые выходы флуоресценции (CH_3CN , 25°C , $\lambda_{ex}=300$ нм).

	Константы устойчивости ($\lg K$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ (нм)	Φ_{fl} , %
E-3.11		444	6.0
$[E-3.11_1 \cdot (Ca^{2+})_1]$	5.37 ± 0.04	400, 477	2.6
$[E-3.11_1 \cdot (Ca^{2+})_2]$	8.31 ± 0.03	475	4.2
$[E-3.11_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$	19.6 ± 0.4	577	1.0
$[(Ca^{2+})_1 \cdot E-3.11_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$	24.3 ± 0.1	493	3.4
$[(Ca^{2+})_2 \cdot E-3.11_2 \cdot (Zn^{2+})_1]$	21.4 ± 0.1	493	6.8
E,E-3.10		447	8.2
$[E,E-3.10_1 \cdot (Ca^{2+})_1]$	6.7 ± 0.4	437	2.4
$[E,E-3.10_1 \cdot (Ca^{2+})_2]$	11.2 ± 0.4	406	3.1
$[E,E-3.10_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$	21.4 ± 0.4	559	0.3
$[(Ca^{2+})_1 \cdot E,E-3.10_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$	25.26 ± 0.02	533	2.9
$[(Ca^{2+})_2 \cdot E,E-3.10_2 \cdot (Zn^{2+})_1]$	21.28 ± 0.06	519	3.5

Электронные спектры поглощения **E-3.11** при различной концентрации $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, приведены на рисунке 3.77.



Анализ спектров поглощения показал, что при титровании **E-3.11** перхлоратом кальция образуются два комплекса состава $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})]$ и $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$. Первоначально добавление $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору **E-3.11** вызывает гипсохромный сдвиг ДПП, свидетельствуя об образовании комплекса $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})]$, в котором катион кальция находится в полости краун-эфира (рисунок 3.78). При большом избытке $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ наблюдается bathochromный сдвиг ДПП, что соответствует присоединению второго катиона кальция по бипиридиновому фрагменту.

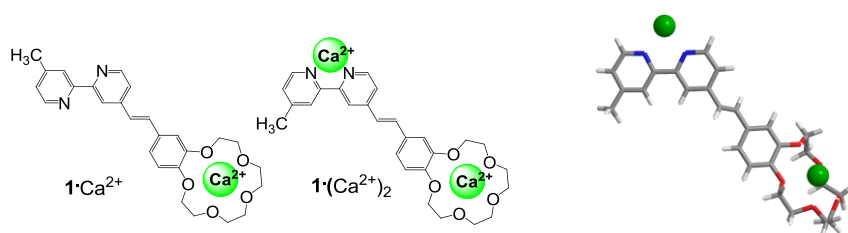


Рисунок 3.78. Схема комплексов $[\text{E-3.11} \cdot \text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$ и их оптимизированная структура, метод РМ6.

Набор спектральных данных для лиганда **E,E-3.10** и $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ также соответствует образованию двух типов комплексов $[\text{E,E-3.10} \cdot (\text{Ca}^{2+})]$ и $[\text{E,E-3.10} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$ (рисунок 3.79). Хотя состав комплексов **E-3.11** и **E,E-3.10** с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ одинаков, но структура комплексов различна. Если второй катион кальция присоединяется к $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})]$ по бипиридиновому фрагменту, то присоединение второго катиона кальция к $[\text{E,E-3.10} \cdot (\text{Ca}^{2+})]$ происходит по второму краун-эфирному фрагменту.

Следует отметить, что присоединение первого катиона кальция к лиганду **E,E-3.10**, содержащего два краун-эфирных фрагмента, более чем на порядок эффективнее, чем к лиганду **E-3.11**. Вероятной причиной этого является то, что лиганд **E,E-3.10** с катионом кальция наряду с инклюзивным комплексом может образовывать и более прочный

комплекс типа внутримолекулярного сэндвича, в котором в комплексообразовании одновременно участвуют оба краун-эфира.

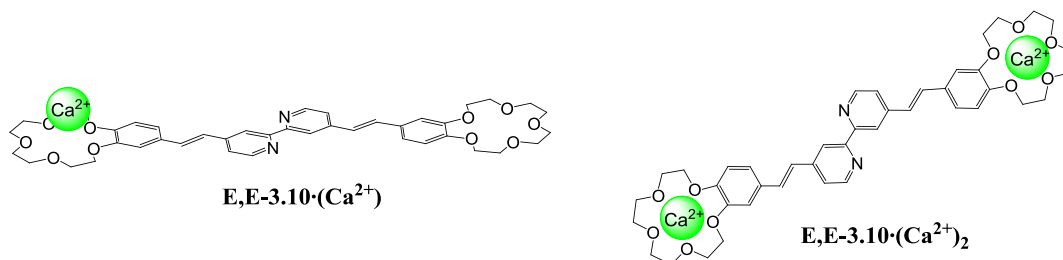


Рисунок 3.79. Схема комплексов $[E,E-3.10 \cdot (Ca^{2+})]$ и $[E,E-3.10 \cdot (Ca^{2+})_2]$ и их оптимизированная структура, метод РМ6.

Определить отдельно константы устойчивости комплексов одинакового состава, но разного строения, одновременно присутствующих в растворе в соизмеримых концентрациях, невозможно, поэтому найденное нами значение константы устойчивости комплекса $[E,E-3.10 \cdot (Ca^{2+})]$ может являться некоторым усредненным значением.

Для независимого определения состава комплексов, образующихся в процессе спектрофотометрического титрования при различных соотношениях лиганд:металл, мы использовали метод масс-спектрометрии с ионизацией при электрораспылении. Спектры ИЭР в диапазоне 100-2000 m/z для положительно заряженных катионов представлены на рисунке 3.80. Комплекс $[(E-3.11)_3 \cdot Zn^{2+}]$ является основным при соотношении $Zn^{2+}:(E-3.11)=1:3$, давая пик 725.5 m/z . При эквимольном соотношении $E-3.11$ и Ca^{2+} были обнаружены комплексы $[E-3.11 \cdot Ca^{2+}]$ и $[E-3.11 \cdot (Ca^{2+})_2]$, что соответствует результатам, полученным при анализе данных спектрофотометрического титрования.

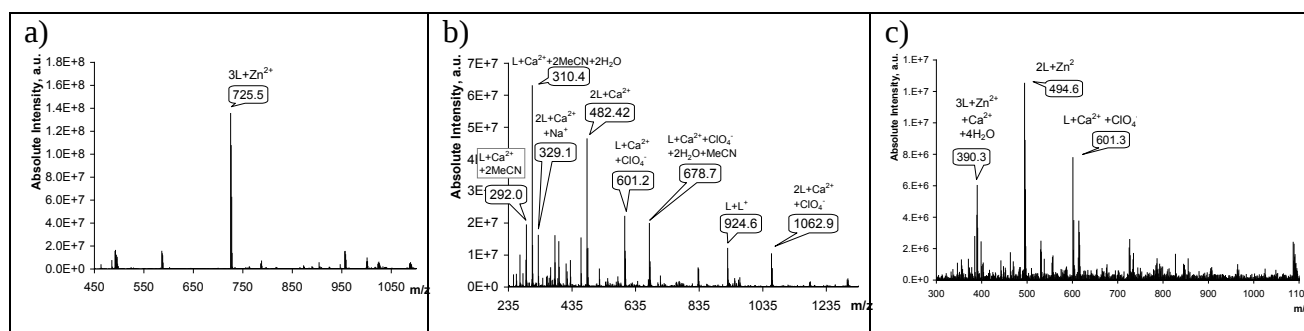


Рисунок 3.80. ИЭР спектры $E-3.11$ в CH_3CN в присутствии: **a)** $Zn(ClO_4)_2$ ($[E-3.11] = 3 \times 10^{-4}$ М, $[Zn^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ М); **b)** $Ca(ClO_4)_2$ ($[E-3.11] = 2 \times 10^{-4}$ М, $[Ca^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$ М); **c)** Zn^{2+} и Ca^{2+} ($[E-3.11] = 5 \times 10^{-5}$ М, $[Ca^{2+}] = 7.5 \times 10^{-5}$ М, $[Zn^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5}$ М, CH_3CN).

Поскольку лиганд $E-3.11$ содержит два центра координации различной природы, можно ожидать образования смешанных комплексов при одновременном присутствии в растворе катионов Zn^{2+} и Ca^{2+} . Мы получали смешанные комплексы следующим образом. Был приготовлен раствор комплекса $[E-3.11_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$ в CH_3CN , который титровался раствором $Ca(ClO_4)_2$. При этом сначала был получен комплекс $[(Ca^{2+})_1 \cdot E-3.11_3 \cdot (Zn^{2+})_1]$. При

увеличении концентрации $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ до 100-кратного избытка по отношению к лиганду при обработке результатов спектрофотометрического титрования были обнаружены комплексы $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$, $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \mathbf{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$.

Определение констант устойчивости смешанных комплексов из данных спектрофотометрического титрования является трудной задачей из-за одновременного присутствия в растворе большого числа комплексов. Поэтому при обработке данных титрования мы ограничились только двумя смешанными комплексами с минимальным и максимальным содержанием в них катионов кальция: $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \mathbf{E-3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \mathbf{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ или $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$. Лучшие результаты были получены для схемы, включающей комплексы $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \mathbf{E-3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$. Тем не менее, схема, включающая образование комплексов $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \mathbf{E-3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \mathbf{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ также давала удовлетворительные результаты. Полученные значения констант устойчивости смешанных комплексов приведены в таблице 3.20. На рисунке 3.81 представлены оптимизированные структуры смешанных комплексов.

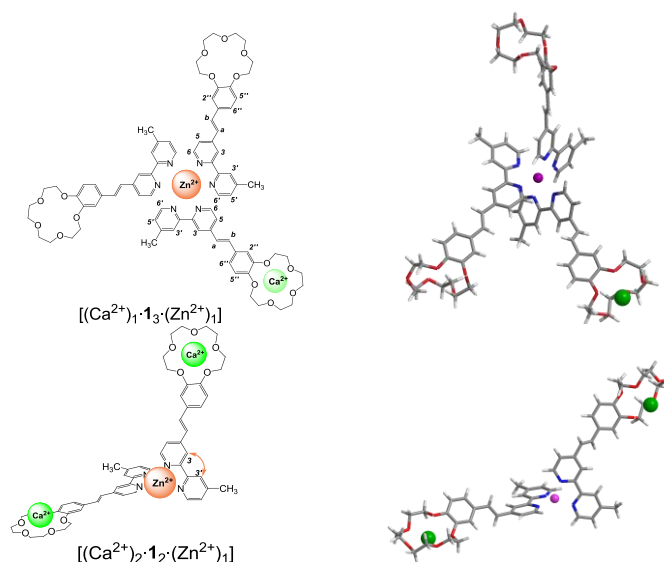


Рисунок 3.81. Схема комплексов $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \mathbf{E-3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$. и их оптимизированная структура, метод РМ6.

В спектре ИЭР смешанных комплексов обнаружен пик с $m/z=390.3$, соответствующий комплексу $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \mathbf{1}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1] + 4\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3.80).

Взаимодействие катионов Zn^{2+} и Ca^{2+} с лигандом $\mathbf{E, E-3.10}$ приводит к результатам, аналогичным полученным для $\mathbf{E-3.11}$. (Таблица 3.20).

Образование комплексов $\mathbf{E-3.11}$ с катионами Zn^{2+} и Ca^{2+} было подтверждено спектроскопией ЯМР. Спектры ЯМР ^1H свободного лиганда $\mathbf{E-3.11}$ и комплексов $[\mathbf{E-3.11} \cdot \text{Ca}^{2+}]$ и $[\mathbf{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$ приведены на рисунке 3.82. В комплексе $[\mathbf{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$ наблюдается сдвиг сигналов протонов гетероциклической и макроциклической частей

молекулы в область слабых полей, что свидетельствует о координации катионов кальция как по краун-эфиру, так и по бипиридину.

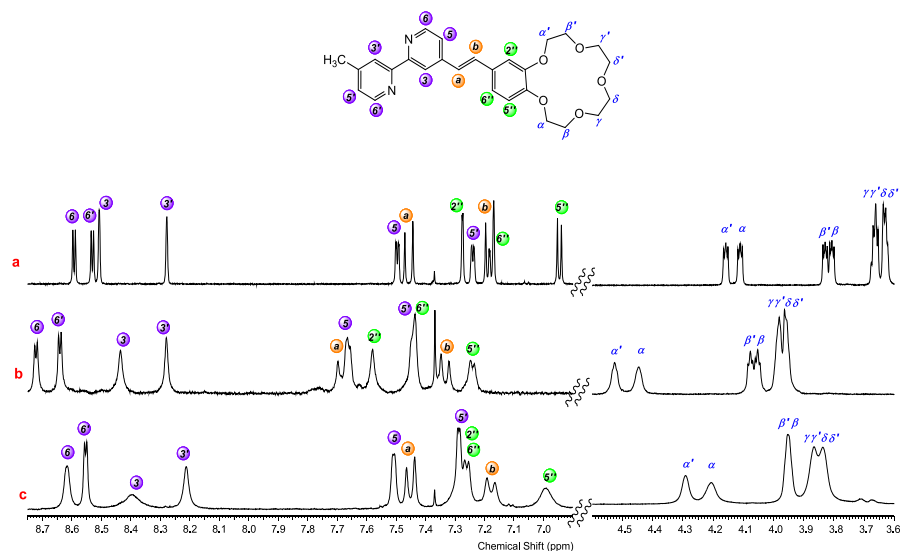


Рисунок 3.82. Спектры ЯМР ^1H лиганда **E-3.11** (a), $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$ (b), $[\text{E-3.11} \cdot \text{Ca}^{2+}]$ (c) в CD_3CN , 25°C .

Добавление катионов Zn^{2+} к свободному лиганду **E-3.11** сопровождается сдвигом сигналов протонов гетероциклической части как в сильные, так и в слабые поля (Рисунок 3.83).

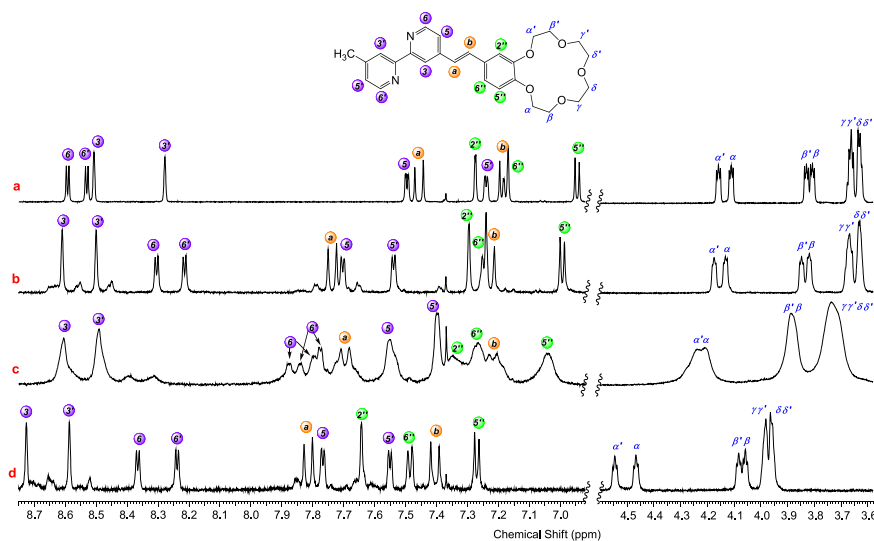


Рисунок 3.83. Спектры ЯМР ^1H лиганда **E-3.11** (a), $[(\text{E-3.11})_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ (b), $[(\text{E-3.11})_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1] + 1$ экв. Ca^{2+} (c), $[(\text{E-3.11})_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1] + 40$ экв. Ca^{2+} (d) в CD_3CN , 25°C .

Это подтверждает образование комплекса, в котором катион Zn^{2+} находится в окружении бипиридиновых фрагментов лигандов. Близкое расположение трех молекул **E-3.11** приводит к тому, что некоторые протоны попадают в область экранирования и их сигналы сдвигаются в сильные поля. При этом положение сигналов протонов макроциклического фрагмента не изменяется. При добавлении катионов Ca^{2+} к раствору комплекса $[\text{3.11}_3 \cdot \text{Zn}^{2+}]$ сигналы протонов краун-эфира сдвигаются в слабые поля из-за

координации катионов кальция по краун-эфиру. Спектр комплекса $[(\text{Ca}^{2+})_1 \cdot \text{E-3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ заметно уширен, по-видимому, из-за быстрого перехода катиона между краун-эфирами соседних лигандов. Сигналы в спектре комплекса $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \text{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ оказываются достаточно узкими в результате того, что в избытке $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ все краун-эфирные фрагменты оказываются занятыми катионами кальция. Дальнейшее увеличение концентрации катионов кальция в растворе комплекса $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \text{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ приводит к уменьшению интенсивности сигналов, относящихся к $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \text{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$, и одновременному появлению сигналов, которые мы отнесли к комплексу $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \text{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$. Отметим, что в результате этой трансформации изменяется только положение сигналов протонов бипиридинового фрагмента.

Образование комплексов различного состава и размера было также подтверждено с использованием спектроскопии ЯМР DOSY, позволяющей оценить гидродинамический радиус присутствующих в растворе частиц по их коэффициентам диффузии. Было показано, что гидродинамические объемы свободного лиганда **E-3.11** и его комплексов с Ca^{2+} относятся как 1:2 и 1:3, что согласуется с образованием комплексов $[\text{E-3.11} \cdot \text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{E-3.11} \cdot (\text{Ca}^{2+})_2]$. Для лиганда **E-3.11** и комплекса $[\text{3.11}_3 \cdot \text{Zn}^{2+}]$ получено соотношение гидродинамических объемов 1:4. При совместном присутствии катионов Zn^{2+} и Ca^{2+} обнаружены частицы, для которых соответствующее соотношение гидродинамических объемов составило 1:7 и 1:4.9, что согласуется с образованием комплексов $[(\text{Ca}^{2+})_3 \cdot \text{3.11}_3 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ и $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \text{3.11}_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$ соответственно.

Таким образом, лиганд **E-3.11** образует разнообразные комплексы с катионами кальция и цинка, в том числе и биметаллические, причем, варьирование соотношения лиганд:катионы позволяет получать комплексы преимущественно определенного состава.

Комплексы с иной стехиометрией чем с катионами Zn^{2+} были обнаружены при изучении комплексообразования лигандов **E-3.11** и **E,E-3.10** с перхлоратами ртути(II) и железа(II). Из данных спектрофотометрического титрования установлено, что с катионами Hg^{2+} лиганды **E-3.11** и **E,E-3.10** образуют комплексы стехиометрии 2:1, вероятный состав которых $[\text{L}_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})]$ (схема 3.35, рисунок 3.84, 3.85), однако, точное определение констант устойчивости этих комплексов оказалось невозможным из-за их очень высоких значений. По аналогии с комплексами Hg^{2+} с бипиридилом, в комплексах Hg^{2+} с лигандами **E-3.11** и **E,E-3.10** вероятнее всего реализуется тетраэдрическое окружение катиона ртути. Аналогичный состав комплексов был обнаружен и в случае комплексообразования **E-3.11** и **E,E-3.10** с катионами Fe^{2+} в ацетонитриле (рисунок 3.86, 3.87). Рассчитанные значения констант комплексообразования приведены в таблице 3.21. Нам не удалось зафиксировать образование комплекса состава 3:1, характерного продукта реакции бипиридина с

катионами Fe^{2+} в водной среде. Возможно, присоединение третьей молекулы **E-3.10** или **E,E-3.10** к катиону Fe^{2+} в ацетонитриле затруднено из-за конкуренции ацетонитрила как лиганда.

Схема 3.35.

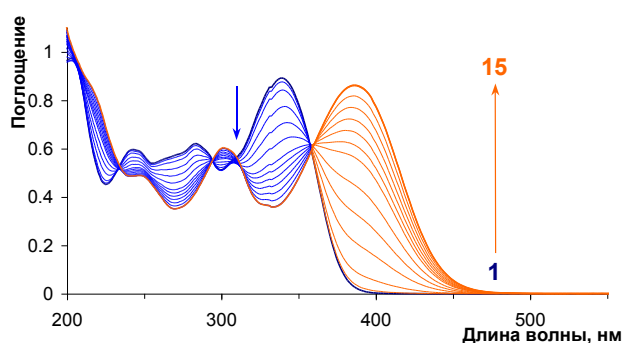
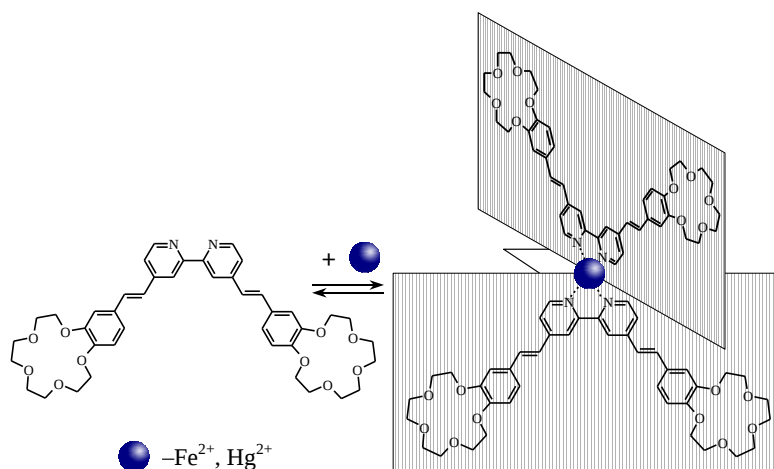


Рисунок 3.84. Электронные спектры поглощения **E-3.11** при различной концентрации перхлората ртути ($C_{\text{Hg}^{2+}}$ = от 0 (1) до 1.7×10^{-5} (15), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.11} = 3.1 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

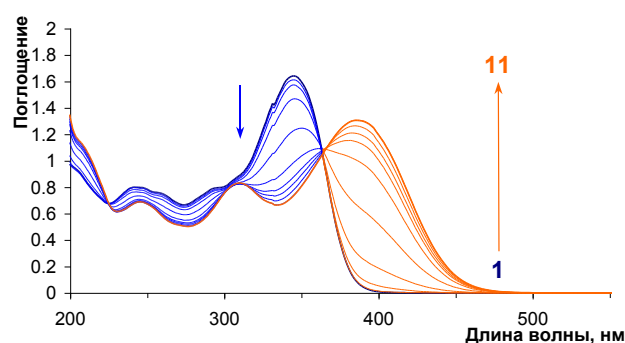


Рисунок 3.85. Электронные спектры поглощения **E,E-3.10** при различной концентрации перхлората ртути ($C_{\text{Hg}^{2+}}$ = от 0 (1) до 1.7×10^{-5} (11), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.10} = 2.8 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

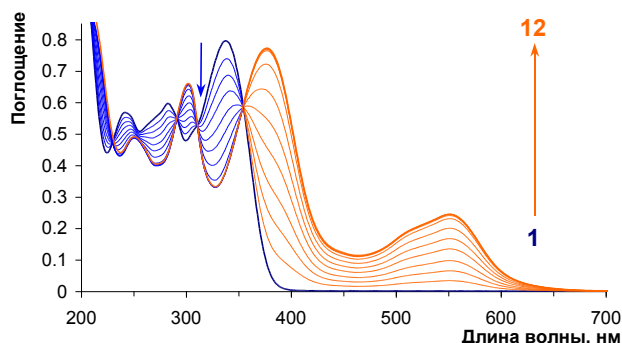


Рисунок 3.86. Электронные спектры поглощения **E-3.11** при различной концентрации перхлората железа ($C_{\text{Fe}^{2+}}$ = от 0 (1) до 3.6×10^{-5} (12), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.11} = 2.8 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

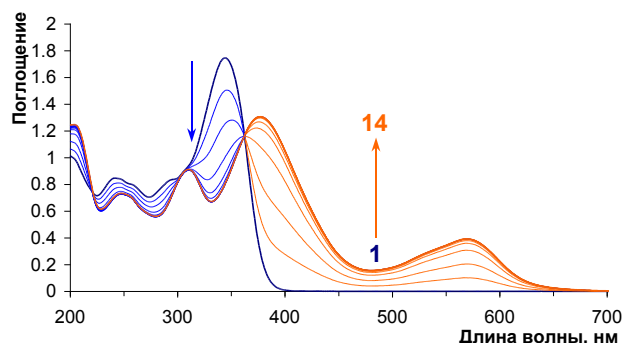


Рисунок 3.87. Электронные спектры поглощения **E,E-3.10** при различной концентрации перхлората железа ($C_{\text{Fe}^{2+}}$ = от 0 (1) до 2.3×10^{-5} (14), моль/л). Концентрация лиганда постоянна $C_{3.10} = 3.1 \times 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил ($T = 294^\circ\text{K}$).

Таблица 3.21. Константы устойчивости комплексов *E*-3.11 и *E,E*-3.10 с катионами Hg²⁺, Fe²⁺ и H⁺.

Ком- плекс	Радиус катиона, Å*	Ионная сила, моль·л ⁻¹	LogK _{катион/лиганд}		
			LogK ₁₂	LogK ₁₁	LogK ₂₁
3.11 Hg ²⁺	1.10	0 ÷ 7×10 ⁻³	>16		
3.10 Hg ²⁺	1.10	0 ÷ 2×10 ⁻³	>16		
3.11 Fe ²⁺	0.75	0 ÷ 3×10 ⁻³	13.73 ± 0.26	-	-
3.10 Fe ²⁺	0.75	0 ÷ 3×10 ⁻⁴	14.91 ± 0.21	-	-
3.11 H ⁺	—	0 ÷ 4×10 ⁻²	-	7.70 ± 0.18	10.47 ± 0.04
3.10 H ⁺	—	0 ÷ 3×10 ⁻⁵	-	7.14 ± 0.15	

* – По Полингу [232].

3.8.2. Фотохимия лигандов *E*-3.11 и *E,E*-3.10 и их комплексов

Облучение раствора *E*-3.11 или *E,E*-3.10 в MeCN светом с $\lambda_{\text{возб.}}=355$ или $\lambda_{\text{возб.}}=266$ нм приводит к быстрому уменьшению оптической плотности в области ДПП лигандов в результате реакции $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации до достижения фотостационарных состояний. Спектр *Z*-3.11 был рассчитан с помощью метода Фишера (рисунок 3.88).

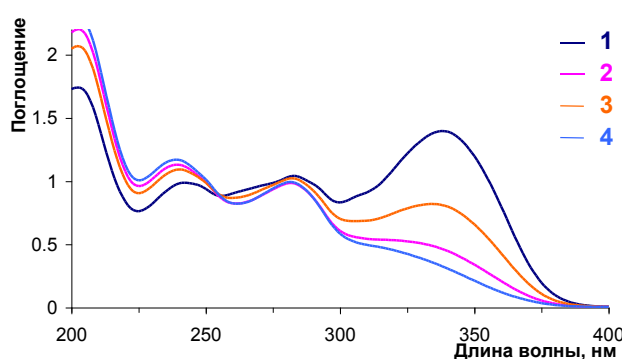


Рисунок 3.88. Спектры поглощения раствора *E*-3.11 в MeCN ($C_{3.11}=5 \times 10^{-5}$ моль/л, 3 мл) – (1), в фотостационарном состоянии, полученном после облучения светом с длиной волны 355 нм – (2) и 266 нм – (3), и спектр *Z*-изомера – (4), рассчитанный по методу Фишера [161].

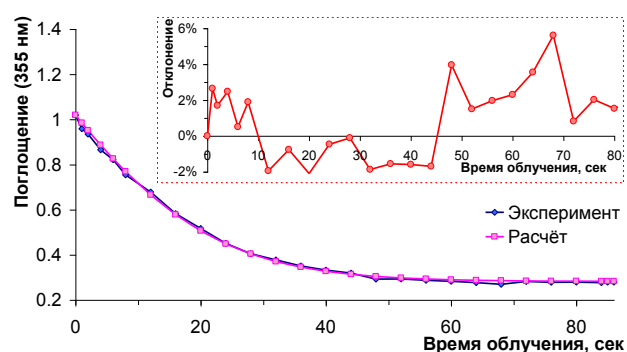


Рисунок 3.89. Зависимость поглощения раствора *E*-3.11 в MeCN от времени облучения: экспериментальная и расчётная.

Для определения квантовых выходов прямой и обратной реакции $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации анализировалась экспериментальная зависимость оптической плотности растворов *E*-3.11 и *E,E*-3.10 или их комплексов от времени облучения (рис. 3.89). Расчёт квантовых выходов проводился на основе численного решения соответствующих дифференциальных уравнений. Полученные значения квантовых выходов приведены в таблице 3.22.

При облучении растворов лигандов в присутствии солей металлов, координирующихся по атомам азота бипиридина, спектральные изменения или малы (**E-3.11**) или практически отсутствуют (**E,E-3.10**).

Таблица 3.22. Квантовые выходы $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации ($E, E \rightleftharpoons E, Z$ -фотоизомеризации) лигандов **E-3.11** (**E,E-3.10**) и их комплексов при облучении светом с длиной волны $\lambda=355$ нм.

	$\Phi_{E \rightarrow Z}$	$\Phi_{Z \rightarrow E}$
E-3.11	0.42	0.36
(E-3.11)₃·Zn²⁺	Изомеризация отсутствует	
(E-3.11)₃·Zn²⁺·Ca²⁺	0.40	0.32
E,E-3.10	0.16	0.20
(E,E-3.10)₃·Zn²⁺	Изомеризация отсутствует	
(E-3.11)₂·Hg²⁺	0.032	0.61
(E,E-3.10)₂·Hg²⁺	0.016	0.14

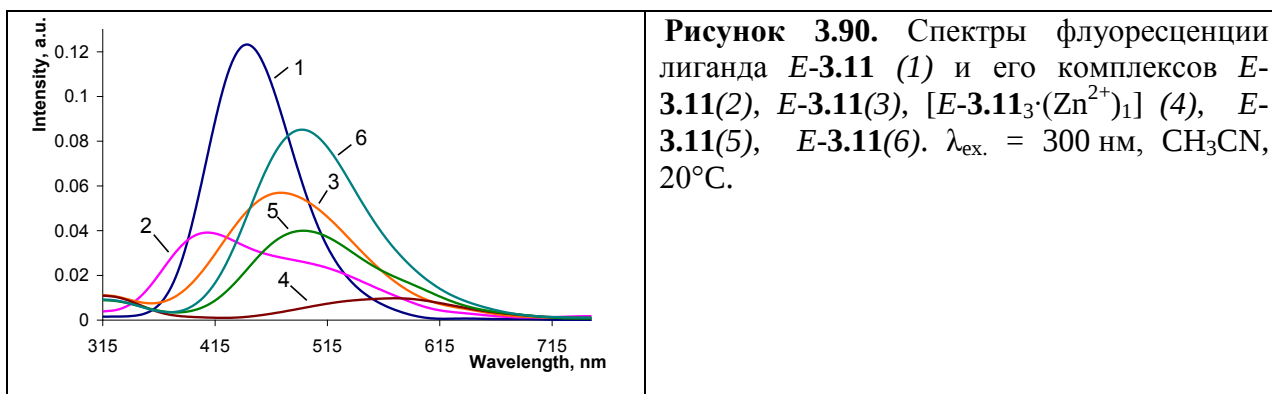
Малые спектральные изменения свидетельствуют о том, что фотохимическая трансформация в Z-изомер в этих комплексах малоэффективна и реализуются иные пути релаксации возбужденного состояния, например, внутримолекулярный перенос заряда с образованием TICT-состояний.

Отсутствие $E \rightleftharpoons Z$ фотоизомеризации наблюдалось также и для комплексов Zn^{2+} с лигандами **E-3.11** и **E,E-3.10** состава $[L_3 \cdot (Zn^{2+})]$. Добавление избытка перхлората кальция приводит к образованию смешанных комплексов, в которых катионы кальция координированы по краун-эфирным фрагментам. В этих комплексах процесс переноса заряда подавляется и восстанавливается способность к обратимой реакции E - Z -фотоизомеризации.

Квантовый выход прямой реакции $E \rightleftharpoons Z$ фотоизомеризации в комплексах **(E-3.11)₂·Hg²⁺** и **(E,E-3.10)₂·Hg²⁺** достаточно низок, тогда как обратная реакция на порядок более эффективна (Таблица 3.22).

3.8.2. Флуоресценция.

Спектры флуоресценции соединений **3.11** и **3.10** в насыщенном воздухом ацетонитриле представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами 444 и 447 нм, соответственно. Значения квантовых выходов флуоресценции **3.11** и **3.10** невелики (Таблица 3.20). В присутствии катионов, способных к координации по центральному бипиридиновому фрагменту молекул **E-3.11** и **E,E-3.10** (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $HClO_4$), наблюдается тушение флуоресценции и сдвиг спектра флуоресценции в красную область (рисунок 3.90).

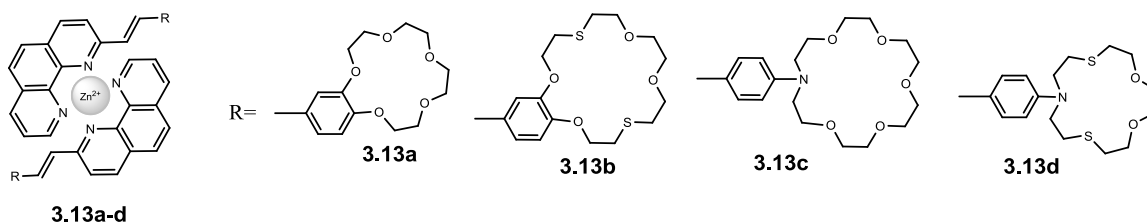


Основными процессами безызлучательной релаксации возбужденного состояния рассматриваемых молекул могут быть: а) *E,Z*-фотоизомеризация, б) образование «скрученного состояния» (TICT-состояние). При координации протона или катиона металла по бипиридиновому фрагменту возрастает дипольный момент молекулы, что ведет к преобладанию процесса б) и уменьшению квантового выхода флуоресценции. Для таких катионов как Hg^{2+} и Fe^{2+} также возможен перенос заряда с бензокраун-эфирной части на центральный катион металла (LMCT) при электронном возбуждении, что приводит к тушению флуоресценции.

Образование смешанных комплексов, в которых краун-эфирный фрагмент координирован с катионом, например, $[(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot E-3.11_2 \cdot (\text{Zn}^{2+})_1]$, восстанавливает квантовый выход флуоресценции до уровня свободного лиганда.

3.9. Супрамолекулярная агрегация краунсодержащих фенантролинов.

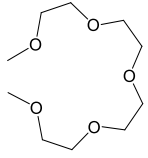
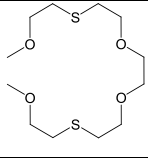
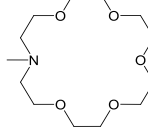
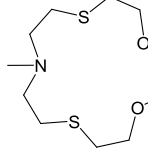
Концепция переключения флуоресценции при комплексообразовании была распространена и на другой тип стироловых производных – краунсодержащие стирилфенантролины. Наши исследования показали, что фенантролиновые гетероциклы образуют комплексы с катионами Zn^{2+} состава 1 катион : 2 лиганда:



Данные комплексы способны дополнительно связывать катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , что определяется природой макроциклических фрагментов, например, бензо-15-краун-5-эфир склонен к образованию комплексов с Ca^{2+} и Ba^{2+} , а дитиа-18-краун-6-эфир - с Pb^{2+} .

Димерные цинковые комплексы бензокраунсодержащих стирилфенантролинов **3.13a,b** практически не флуоресцируют (см. Φ_{fl} в таблице 3.23). При внесении же в их раствор солей свинца, кальция или бария наблюдался эффект разгорания флуоресценции.

Таблица 3.23. Спектральные характеристики, константы стабильности и квантовые выходы флуоресценции смешанных комплексов краунсодержащих стирилфенантролинов **3.13a-d** с катионами цинка, свинца и кальция; MeCN, T = 293°K.

Краун-эфир		$\lambda_{\text{погл.}}$ (нм)	$\log K$	Φ_{fl} (%)
	3.13a	345		5.60
	(3.13a) ₂ ·Zn ²⁺	408	15.2±0.6	0.42
	(3.13a) ₂ ·Zn ²⁺ ·Ba ²⁺	338	19.29±0.04	4.00
	(3.13a) ₂ ·Zn ²⁺ ·(Ba ²⁺) ₂	335	22.1±0.3	4.40
	(3.13a) ₂ ·Zn ²⁺ ·Ca ²⁺	339	18.62±0.07	2.00
	(3.13a) ₂ ·Zn ²⁺ ·(Ca ²⁺) ₂	336	21.6±0.2	1.12
	3.13b	348		4.60
	(3.13b) ₂ ·Zn ²⁺	403	15±1	0.36
	(3.13b) ₂ ·Zn ²⁺ ·Pb ²⁺		19.65±0.07	1.80
	(3.13b) ₂ ·Zn ²⁺ ·(Pb ²⁺) ₂		23.9±0.15	1.60
	3.13c	403		22.30
	(3.13c) ₂ ·Zn ²⁺	479	13.7±0.3	0.06
	(3.13c) ₂ ·Zn ²⁺ ·Ba ²⁺	379	18.8±0.1	0.20
	(3.13c) ₂ ·Zn ²⁺ ·(Ba ²⁺) ₂	377	23.1±0.16	0.4
	3.13d	406		21.80
	(3.13d) ₂ ·Zn ²⁺	481	14.6±0.3	0.08
	(3.13d) ₂ ·Zn ²⁺ ·Hg ²⁺	450	-	
	(3.13d) ₂ ·Zn ²⁺ ·(Hg ²⁺) ₂	378	-	0.26

Таким образом, применяя подход «металлокомплексы в качестве лигандов», продемонстрирована возможность их использования в качестве флуоресцентных сенсоров на соответствующие катионы металлов.

Основное содержание главы 3 представлено в следующих работах:

1. Федоров Ю.В.; Федорова О.А.; Громов С.П.; Бобровский М.Б.; Андрюхина Е.Н.; Алфимов М.В. Моделирование оптического отклика на комплексообразование краунсодержащих 2 - стирилбензотиазолов с щелочно-земельными металлами. // Изв. АН, Сер. хим. – 2002. – С. 727–733.
2. Fedorov Y.V.; Fedorova O.A.; Andryukhina E.N.; Gromov S.P.; Alfimov M.V.; Kuzmina, L. G.; Churakov, a. V.; Howard, J. a. K.; Aaron, J.-J. Ditopic complex formation of the crown-containing 2-styrylbenzothiazole. // New J. Chem. – 2003. – V. 27. - No. 2. - P. 280-288.

3. Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Andryukhina E.N.; Gromov S.P.; Alfimov M.V. Cation-dependent photochromic properties of novel ditopic receptors. // *Pure Appl. Chem.* – 2003. – V. 75. – No. 8. – P. 1077-1084.
4. Fedorov Y.V.; Fedorova O.A.; Andryukhina E.N.; Shepel N.E.; Mashura M.M.; Gromov, S. P.; Kuzmina, L. G.; Churakov, A. V.; Howard, J. A. K.; Marmois, E.; Oberlé, J.; Jonusauskas, G.; Alfimov, M. V. Supramolecular assemblies of crown-containing 4-styrylpyridine in the presence of metal cations. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18. – No. 10. – P. 1032-1041.
5. Fedorov Y.V.; Fedorova O.; Schepel N.E.; Alfimov M.; Turek A.M.; Saltiel J. Synthesis and multitopic complex formation of a photochromic bis(crown ether) based on benzobis(thiazole). // *J. Phys. Chem. A* – 2005. – V. 109. – P. 8653–8660.
6. Федоров Ю.В.; Федорова О.А.; Шепель Н.Э.; Громов С.П.; Алфимов М.В.; Кузьмина Л.Г.; Ховард Д.А.К.; Салтиел Д. Синтез, комплексообразование и фотохимия бис(краун эфира) на основе бензобистиазола. // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2005. – С. 2056–2065.
7. Fedorov Y.; Fedorova O.; Schepel N.E.; Alfimov M.; Turek A.M.; Saltiel J. The photochemistry of a bis-crown ether based on benzobis(thiazole) and its alkaline earth metal cation complexes. // *Photochemistry and Photobiology* - 2006. - V. 82. – N 4. – P. 1108–1115.
8. Fedorova O.A.; Andryukhina E.N.; Fedorov Y.V.; Panfilov M.A.; Alfimov M.V.; Jonusauskas G.; Grelard A.; Dufourc E. Supramolecular assemblies of crown-containing 2-styrylbenzothiazole with amino acids. // *Organic & Biomolecular Chemistry* – 2006. – V. 4. – P. 1007–1013.
9. Fedorova O.; Fedorov Y.V.; Gulakova E.; Schepel N.E.; Alfimov M.; Goli U.; Saltiel J. Supramolecular photochemical synthesis of an unsymmetrical cyclobutane. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – P. 1097–1105.
10. Ю.В. Федоров, Н.Э. Шепель, Е.Ю. Черникова, О.А. Федорова, Е.Н. Гулакова, В.Г. Авакян, Г. Йонушаускас "Особенности обратимой реакции E-Z-фотоизомеризации комплексов краунсодержащего 4-стирилпиридина с катионами различной природы", *Изв. АН, Сер. хим.* – 2008. - №11. – С. 2336-2344.
11. Федорова О.А.; Гулакова Е.Н.; Лобазова И.Е.; Федоров Ю.В.; Шепель Н.Э.; Кузьмина Л.Г. Комплексообразующие свойства 18-краун-6-содержащего 2-стирилбензотиазола и продукта его фотоциклизации. *Ж. физ. хим.* – 2009. - Т. 83. – С. 1178–1182.

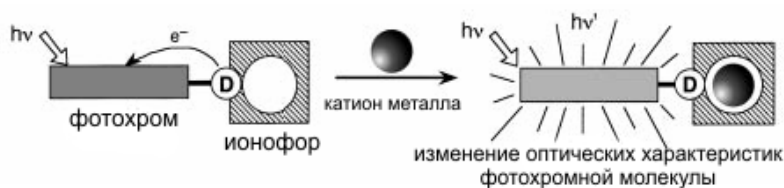
12. Шепель Н.Э.; Федорова О.А.; Гулакова Е.Н.; Йонушаускас Г.; Фёдоров Ю.В. Комплексообразование с катионами переходных металлов и фотохимические свойства краунсодержащих моно- и бис(стирил) производных бипиридина. // Макрогетероциклы – 2010. – Т. 3. - №4. – С. 201–209.
13. Ю. В. Федоров, Е. Ю. Черникова, А. С. Перегудов, Н. Э. Шепель, Е. Н. Гулакова, Л. Г. Кузьмина, О. А. Ф. Самоорганизация супрамолекулярных ансамблей на основе краунсодержащих гетарилфенилэтенов, фталевой кислоты и катионов калия. // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – С. 274–287.
14. Fedorova O.A.; Fedorov Y.V; Labazava I.E.; Gulakova E.N.; Saltiel J. Complexes of amino acids with a crown-ether derivative of 4-styrylpyridine. Monotopic or ditopic? // J. Photochem. Photobiol. Science - 2011. - V. 10. – P. 1954–1962.
15. Машура М.М. Синтез и свойства супрамолекулярных ансамблей на основе краунсодержащих гетарилфенилэтенов азинового ряда. / Рук. Федорова О.А., Федоров Ю.В. // Диссертация. – 2007. – 174 С.
16. Шепель Н.Э. Комплексообразующие, спектральные и фотохимические свойства фотохромных бискраун-эфиров. / Рук. Федоров Ю.В. // Диссертация. – 2008. – 170 С.

Глава 4. Супрамолекулярные комплексы моно- и бисстириловых красителей с катионами металлов.

Введение ионофорного фрагмента в состав стириловых красителей приводит к получению нового класса фотохромных соединений. Одними из наиболее известных ионофоров, эффективно связывающих катионы металлов, являются краун-эфиры. Важное преимущество краун-эфиров заключается в возможности тонкой настройки их селективности к катионам металлов с помощью небольших структурных изменений, таких как замена гетероатома или изменение размера полости. Молекула краунсодержащего бисхромофорного красителя, содержащая два одинаковых краун-эфирных фрагмента и, соответственно, два одинаковых хромофора, потенциально обладает более высокой чувствительностью при связывании катионов по сравнению с монокраун-эфирным аналогом. Это происходит благодаря предорганизованности краунсодержащего бисхромофорного красителя для образования комплекса сэндвичевого типа, имеющего более высокую константу устойчивости по сравнению с аналогичным комплексом монохромофорного красителя. Пространственная близость фрагментов стириловых красителей будет определять возможность их взаимодействия друг с другом и протекания таких процессов, как перенос энергии, реакции фотоциклоприсоединения.

В результате связывания катионов металлов ионофорным фрагментом фотохромной молекулы могут существенно изменяться ее фотохимические и фотофизические свойства (Схема 4.1). Например, комплексообразование способно изменять эффективность и направление фототрансформаций молекулы, влиять на ее оптические характеристики, что может быть использовано при создании оптических сенсоров на катионы металлов. С другой стороны, изменения в структуре фотохромных лигандов в результате их трансформации под действием света могут оказывать существенное влияние на комплексообразующие свойства.

Схема 4.1.



При модификации бисхромофорного красителя с помощью двух отличающихся по составу краун-эфиров образуется несимметричная молекула, состоящая из двух различных

хромофоров, оптические характеристики каждого из которых возможно изменять независимо друг от друга путем введения соответствующих катионов. Наличие двух различных по природе краун-эфирных фрагментов в одной молекуле обогащает и усложняет ее комплексообразующие свойства. Несимметричные бисхромофорные молекулы, содержащие остатки различных по природе краун-эфиров, исследованы мало [258-260]. Однако благодаря своим уникальным оптическим свойствам такие системы представляют большой интерес для создания фотоактивных сенсорных материалов нового поколения.

Особое место в ряду краун-эфиров занимают серосодержащие макроциклы из-за их уникальной способности к селективному комплексообразованию с ионами тяжелых металлов. Такое свойство этих соединений важно для создания эффективных ион-селективных электродов, селективных экстрагентов, уникальных рецепторов, входящих в состав фотохромных систем. Однако до настоящего времени в литературе имеется ограниченное количество примеров введения тиакраун-эфиров в состав функциональных систем, таких как оптические молекулярные сенсоры, фотопереключаемые системы. Во-первых, существуют синтетические трудности, связанные с ограниченным числом методов получения фенил- и бензотиакраун-эфиров, содержащих подходящие для проведения дальнейших реакций и превращений функциональные группы. Во-вторых, изучение комплексообразующей способности тиакраун-соединений, как правило, затруднено из-за высоких значений констант устойчивости соответствующих комплексов.

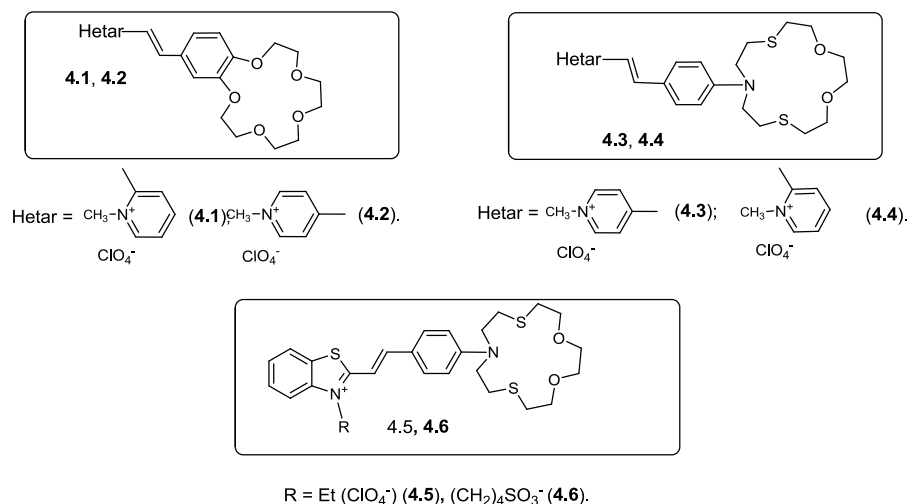
В данной главе приведены результаты исследования супрамолекулярной агрегации моно- и бисстириловых красителей, содержащих фрагменты одинаковых или различных по составу краун-эфиров, их фотохимических и фотофизических свойств с использованием совокупности методов ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии (стационарной и с временным разрешением).

4.1. Объекты исследования.

Исходя из особенностей молекулярного строения, объекты настоящего исследования подразделяются следующим образом:

1) **Краунсодержащие моностириловые красители** - производные N-этил-, сульфобутил-бензотиазолия, N-метилпиридиния, содержащие фрагмент бензо-15-краун-5-эфира или фенилазатиакраун-эфира (Схема 4.1).

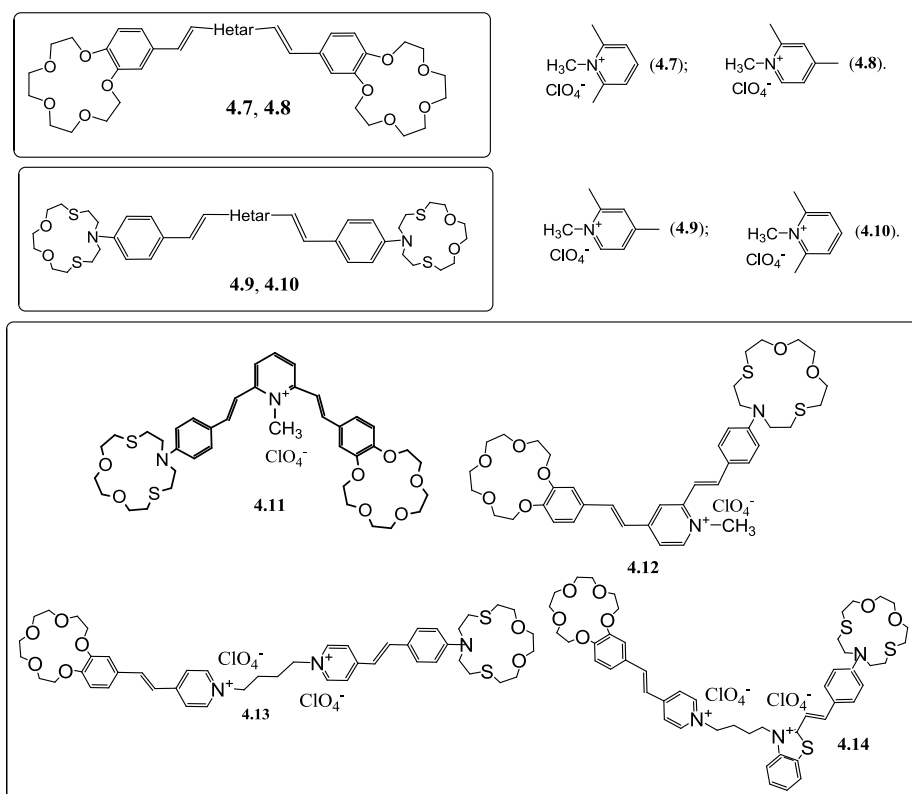
Схема 4.1.



2) **Краунсодержащие бисстириловые красители**, которые могут содержать либо два фрагмента бензо-15-краун-5-эфира, либо два фрагмента фенилазатиакраун-эфира, либо одновременно один фрагмент бензо-15-краун-5-эфира и один фрагмент фенилазатиакраун-эфира. При этом краунсодержащие стириловые фрагменты этих молекул могут быть соединены между собой различными спейсерами, образуя следующие типы соединений:

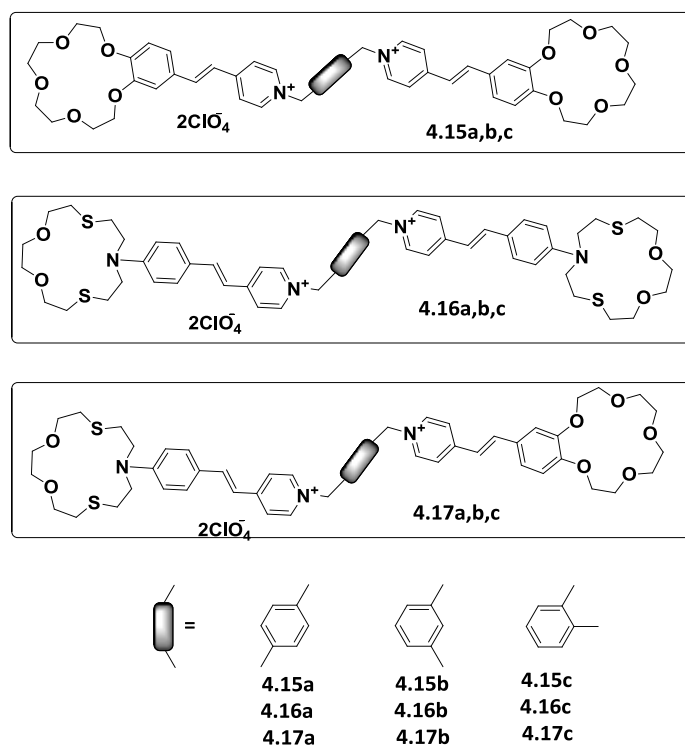
2а) Бисстириловые красители с двумя одинаковыми или двумя разными краунсодержащими стириловыми фрагментами в качестве заместителей в N-метилпиридиниевом ядре (Схема 4.2).

Схема 4.2.



2b) Бисстириловые красители с двумя одинаковыми или разными стирил(пиридиниевыми) фрагментами, соединенными между собой *орто*-, *мета*- или *пара*-ксилиленовым мостиком. (Схема 4.3).

Схема 4.3.



4.2. Влияние расположения стирилового фрагмента на оптические свойства и процесс комплексообразования ряда 2, 4, 6- моно - и бис(стирил)замещенных перхлоратов *N*-метилпиридиния, содержащих фрагменты бензо-15-краун-5-эфира

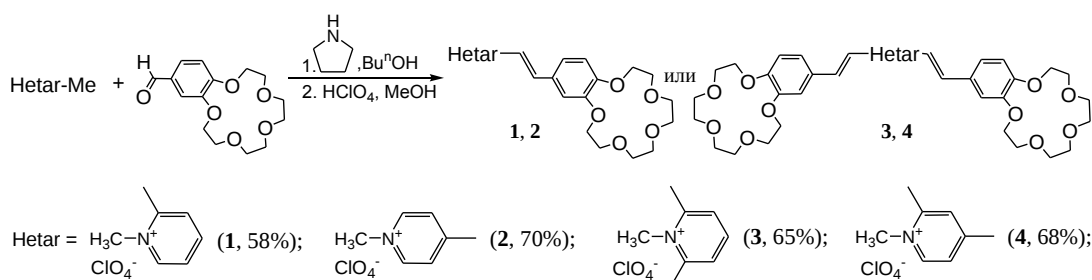
В данном разделе представлены результаты по изучению оптических свойств и комплексообразующей способности ряда моно- и бис(бензо-15-краун-5)-содержащих красителей на основе солей моно- и бисстирилпиридиния. Известно [28, 29], что бис(краун-эфиры) по сравнению с монокраунсодержащими аналогами имеют ряд преимуществ: они способны образовывать с большими по размеру катионами металлов как межмолекулярные, так и внутримолекулярные «сэндвичевые» комплексы. При комплексообразовании бис(краун-эфиры) могут выстраиваться последовательно в «сэндвичевые» частицы, построенные по типу «голова-к-хвосту», а затем в протяженные супрамолекулярные ансамбли, образуя наночастицы и наноструктуры. Краунсодержащие бисстириловые красители, в которых стириловые фрагменты являются заместителями в

одном пиридиновом ядре, до настоящего времени синтезированы и изучены не были. Мы варьировали взаимное расположение стирильных фрагментов в молекуле пиридина для того, чтобы проанализировать оптические свойства соединений и процесс комплексообразования, протекающий с участием обоих краун-эфирных фрагментов.

4.2.1. Строение краунсодержащих моно- и бисстириловых красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8**

Путь синтеза моно- и бис(стирил)замещенных перхлоратов N-метилпиридиния **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8**, содержащих фрагмент бензо-15-краун-5-эфира, представлен на схеме 4.4.

Схема 4.4



Строение соединений **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, а также подтверждено данными элементного анализа. Тот факт, что соединения **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** существуют в виде *E*-изомеров, следует из данных спектров ЯМР ^1H (КССВ протонов винилового фрагмента $^3J_E = 16.0$ (**4.1**), 16.2 (**4.2**), 15.7 (**4.7**), 15.8 и 16.4 Гц (**4.8**)).

Для установления конформации соединений **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** проведен эксперимент ROESY (значимые факторы NOE (ЯЭО) в структурах этих соединений обозначены стрелками). Для стирильного красителя **4.1** можно представить одновременное существование четырех конформеров **A–D**. Данные двумерной спектроскопии ЯМР позволяют утверждать, что соединение **4.1** в растворе MeCN-d_3 существует в виде смеси конформеров **C** и **D**, поскольку в ROESY спектрах этого соединения наблюдаются интенсивные кросс-пики пар взаимодействующих протонов для данных конформеров (схема 4.5).

Моностириловый краситель **4.2** также существует в растворе в виде смеси двух конформеров **A** (*син*) и **C** (*анти*) (схема 4.6).

Более сложный состав конформеров можно ожидать для бисстириловых красителей **4.7** и **4.8**. В двумерном спектре соединения **4.7** обнаружены взаимодействия NMe-группы только с протонами двойной связи Н–С(b) и Н–С(b') двух стирильных фрагментов, Н–С(b') $\leftrightarrow$ Н–С(14'), Н–С(b) $\leftrightarrow$ Н–С(14), а также Н–С(a) $\leftrightarrow$ Н–С(3'') и Н–С(a) $\leftrightarrow$ Н–С(16), Н–С(a') $\leftrightarrow$ Н–С(5'') и Н–С(a') $\leftrightarrow$ Н–С(16'). Данный набор кросс-пигов указывает на то, что

для соединения **4.7** в растворе MeCN-d₃ преобладающим является высокосимметричный конформер, структура которого представлена на схеме 4.7.

Схема 4.5

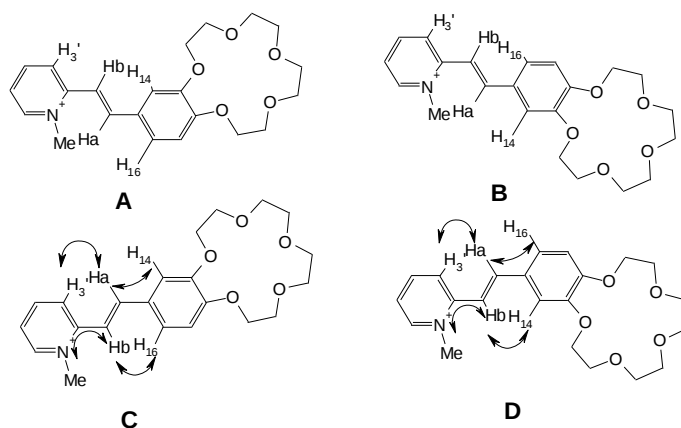


Схема 4.6

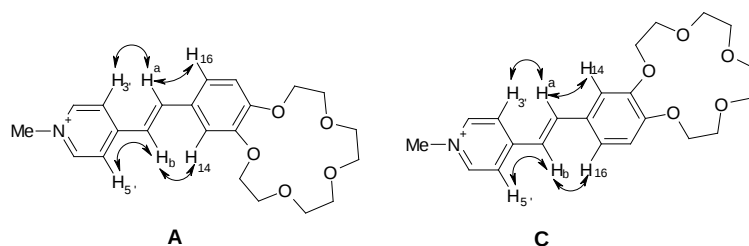
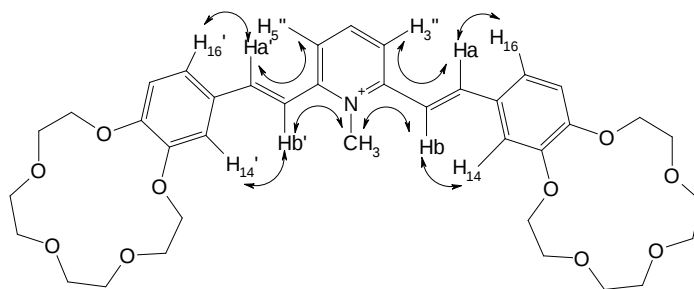


Схема 4.7

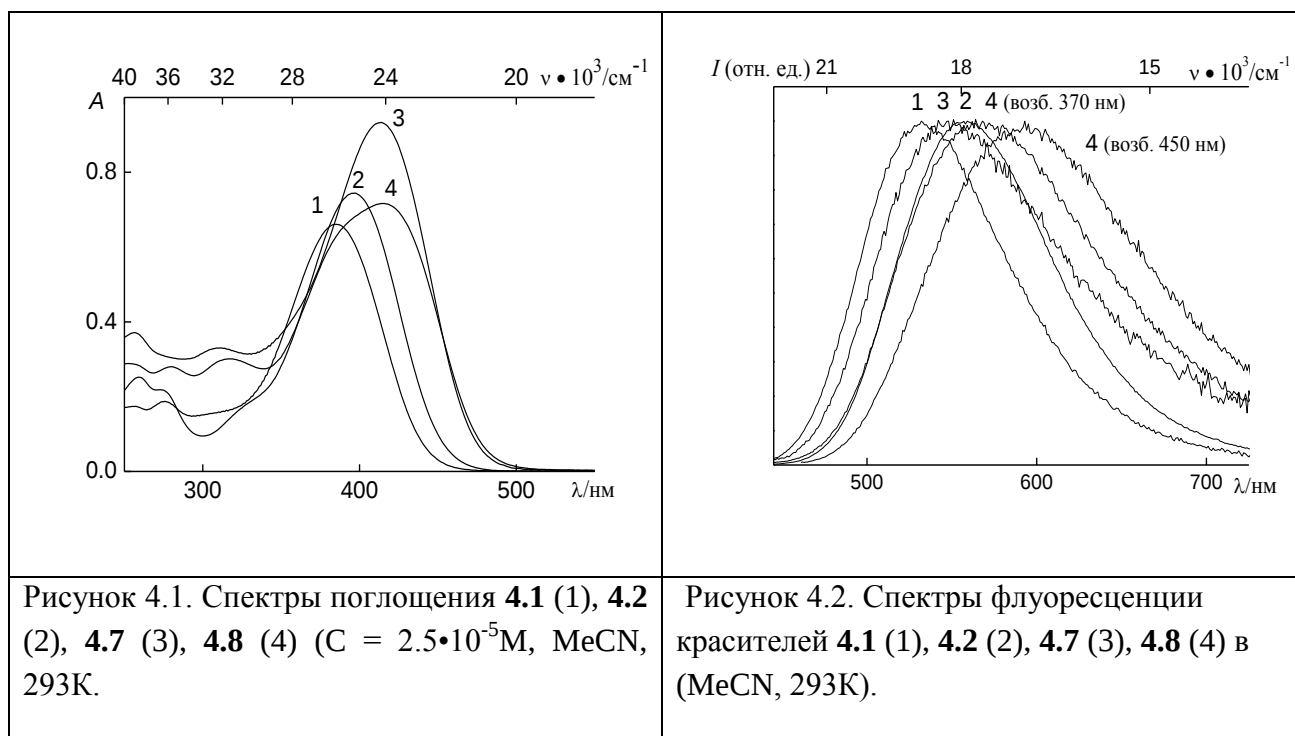


Для соединения **4.8** данные спектроскопии ЯМР ¹H не позволяют сделать однозначных выводов о составе конформеров в растворе; различия в значениях химических сдвигов для аналогичных пар протонов Н–С(2') и Н–С(2''), Н–С(14) и Н–С(14'), Н–С(16) и Н–С(16'), Н–С(17) и Н–С(17'), Н–С(a) и Н–С(a'), Н–С(b) и Н–С(b') двух стиральных фрагмента объясняются несимметричностью молекулы **4.8**.

4.2.2. Оптические характеристики соединений **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8**.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** приведены на рисунке 4.1, а соответствующие спектры флуоресценции – на рисунке 4.2. Основные

спектральные характеристики красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** представлены в таблице 4.1. Положение длинноволновых полос поглощения (ДПП) и полос флуоресценции (ПФ) солей стирилпиридиния, а также их ширина и форма существенным образом зависят от позиции заместителей (*орто* - или *пара*-замещение). *пара*-Замещенные соли стирилпиридиния имеют более протяженную сопряженную систему по сравнению с *орто*-аналогами, что приводит к значительному сдвигу максимума ДПП *пара*-производных в сторону меньших энергий. В работах [261, 262] показано, что в спектре поглощения бисстирилов, а также бискарбоцианов, содержащих в одной молекуле два сопряженных хромофора, полоса поглощения материнского красителя расщепляется на две новые полосы – более коротковолновую и более длинноволновую. В случае лигандов **4.7** и **4.8** заметное расщепление ДПП наблюдается только для лиганда **4.8**, имеющего одинаковые заместители одновременно в *орто*- и *пара*-положениях пиридиниевого ядра. Расщепление ДПП можно объяснить наличием двух неэквивалентных возбужденных состояний с внутренним переносом заряда в системе донор-акцептор-донор.



Следует также отметить, что ДПП солей бис(стирил)пиридиния **4.7** и **4.8** батохромно смещены по отношению к ДПП моно(стирил)содержащих аналогов **4.1** и **4.2**. Это можно объяснить взаимодействием двух возбужденных состояний с переносом заряда. Аналогичное поведение было обнаружено для моно- и бисстириловых красителей, не содержащих краун-эфирных фрагментов [262].

Значения квантовых выходов флуоресценции ($\phi^{\text{фл}}$) красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** возрастают в ряду **4.7**<**4.1**<**4.4**<**4.2**, причем $\phi^{\text{фл}}$ симметричного 2,6-замещенного

бис(стирил)пиридиния **4.7** в 5 раз ниже, чем для его изомерного 2,4-замещенного аналога **4.8**, а ϕ^{fl} 2-замещенного стирилпиридиния **4.1** в 6 раз ниже, чем для 4-замещенного аналога **4.2**. В ходе исследований обнаружено, что ϕ^{fl} бис(стирил)пиридиния **4.8** существенным образом зависит от длины волны возбуждения.

Кинетика флуоресценции соединений 4.1, 4.2, 4.7, 4.8.

Из соединений **4.1, 4.2, 4.7, 4.8** только для монозамещенной соли стирилпиридиния **4.1** кривую затухания флуоресценции в высокополярном апротонном растворителе – ацетонитриле – можно описать моно-экспоненциальным кинетическим уравнением (таблица 4.2). В случае моно- и бисстириловых красителей **4.2, 4.7, 4.8** кривые затухания удастся описать лишь двухэкспоненциальными кинетическими уравнениями. Значение времени жизни возбужденного состояния соли 2-моно(стирил)замещенного N-метилпиридиния **4.1** ниже, чем для 4-моно(стирил)замещенного аналога **4.2**. Такое же поведение характерно для солей бис(стирил)пиридиния **4.7, 4.8**: значения времени жизни быстрой и медленной компонент 2,6-бис(стирил)пиридиния **4.7** оказываются существенно ниже соответствующих значений для изомерного 2,4-бис(стирил)пиридиния **4.8**. Следует также отметить, что в ходе измерений кривых затухания флуоресценции для соединения **4.8** обнаружена зависимость относительных амплитуд быстрой и медленной компонент не только от длины волны возбуждающего света, но также от длины волны наблюдения эмиссии.

4.2.3. Комплексообразование соединений 4.1, 4.2, 4.7, 4.8.

Добавление перхлоратов Mg^{2+} и Ba^{2+} к растворам соединений **4.1, 4.2, 4.7, 4.8** в ацетонитриле вызывает гипсохромные сдвиги ДПП вследствие образования комплексов по краун-эфирному фрагменту молекулы (таблица 4.1). Константы устойчивости комплексов **4.1, 4.2, 4.7, 4.8** с катионами соответствующих металлов рассчитывали с использованием данных спектрофотометрического титрования и программы SPECFIT [263]. Полученные значения констант представлены в таблице 4.1. При расчете учитывали различные возможные пути образования комплексов (схема 4.8), однако при обработке данных титрования в каждом конкретном случае использовали одновременно не более двух уравнений.

Моно(краун-эфир)содержащие лиганды **4.1** и **4.2** образуют комплексы с катионами Mg^{2+} состава $[(L)(Mg^{2+})]$. Для 2-монокраун-содержащего стирилпиридиния **4.1** значения констант устойчивости комплексов ниже по сравнению с 4-замещенным аналогом **4.2** (Таблица 4.1).

Схема 4.8

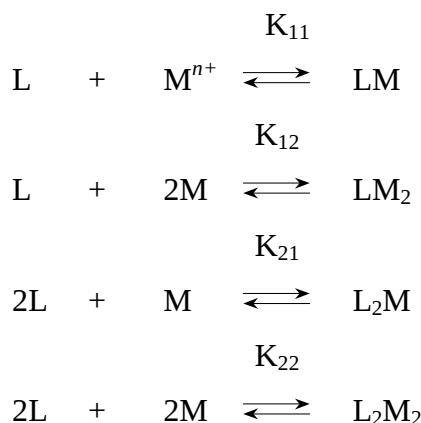


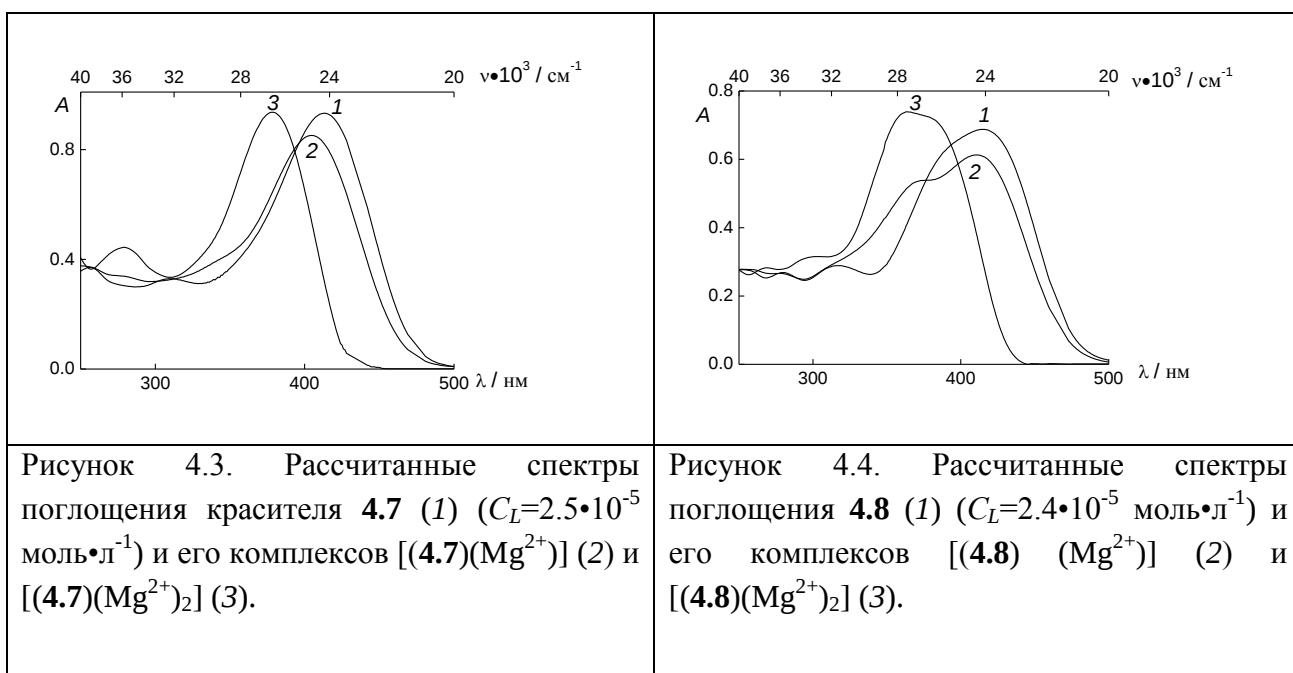
Таблица 4.1. Данные ЭСП и логарифмы констант устойчивости (lgK) комплексов красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** с перхлоратами магния и бария в ацетонитриле при 293К.

Соединение	$\epsilon_{trans} \times 10^{-4} /$ л•моль ⁻¹ •см ⁻¹	$\lambda_{\text{погл макс}} / \text{нм} \{ \Delta\lambda^* / \text{нм} \}$	lgK
4.1	2.64	385	-
[(4.1)•(Mg ²⁺)]	3.25	351 {34}	lgK ₁₁ = 4.02±0.03
[(4.1) ₂ •(Ba ²⁺)]	6.29	356 {29}	lgK ₂₁ = 8.26±0.05
4.2	2.98	395	
[(4.2)•(Mg ²⁺)]	3.21	360 {35}	lgK ₁₁ = 4.52±0.02
[(4.2) ₂ •(Ba ²⁺)]	6.53	363 {32}	lgK ₂₁ = 8.05±0.05
4.7	3.73	414	
[(4.7)•(Mg ²⁺)]	3.41	405 {9}	lgK ₁₁ = 4.8±0.2
[(4.7)•(Mg ²⁺) ₂]	3.75	378 {36}	lgK ₁₂ = 7.9±0.2
[(4.7) ₂ •(Ba ²⁺) ₂]	7.39	392 {22}	lgK ₂₂ = 15.5±0.2
4.8	2.87	395 (пл), 420	
[(4.8)•(Mg ²⁺)]	2.55	370 (пл), 412{8}	lgK ₁₁ = 5.0±0.1
[(4.8)•(Mg ²⁺) ₂]	3.08	364 (пл), 380{40}	lgK ₁₂ = 8.4±0.1
[(4.8) ₂ •(Ba ²⁺) ₂]	5.34	361 (пл), 390 {30}	lgK ₂₂ = 17.7 ± 0.3
[(4.8)•(Ba ²⁺) ₂]	2.65	365 (пл), 394 {26}	lgK ₂₁ = 10.4± 0.3

* $\Delta\lambda = (\lambda_{\text{погл макс}})_{\text{L}} - (\lambda_{\text{погл макс}})_{\text{compl}}$

Бис(краун-эфир)содержащие лиганды **4.7** и **4.8** образуют два вида комплексов с катионами Mg²⁺ [(L)(Mg²⁺)] и [(L)(Mg²⁺)₂] (рисунки 4.3 и 4.4, схема 4.9, таблица 4.1). Константы устойчивости комплексов бис(краун-эфиров) **4.7**, **4.8** с Mg²⁺ при комплексообразовании по одному краун-эфирному фрагменту выше, чем соответствующие значения для комплексов моно(краун-эфиров) **4.1**, **4.2**. Участие второго краун-эфирного фрагмента бис(краун-эфиров) **4.7**, **4.8** в процессе комплексообразования приводит к комплексам [(L)(Mg²⁺)₂], причем присоединение второго катиона магния менее эффективно, чем первого, так как значение ступенчатой константы комплексообразования

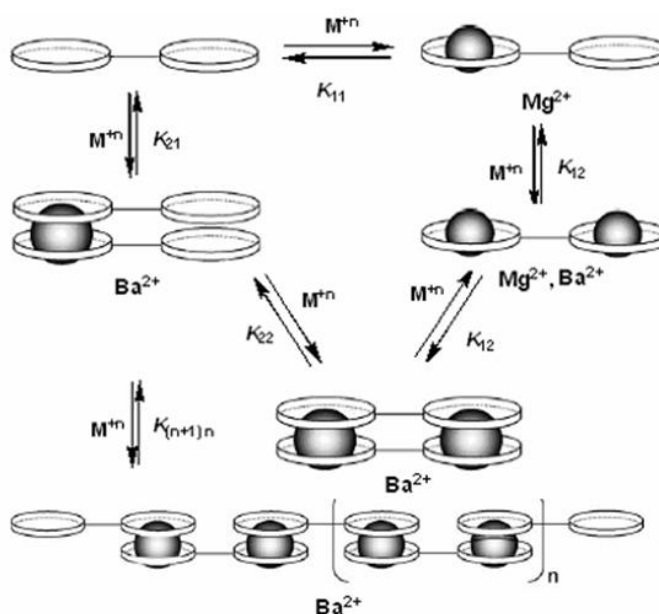
($\lg\beta = \lg K_{12} - \lg K_{11}$) ниже значения константы устойчивости $\lg K_{11}$ для соответствующего лиганда **4.7** или **4.8**. Данный эффект может быть связан с затруднением присоединения второго катиона магния к образующемуся трехзарядному катиону $[(L)(Mg)]^{3+}$ из-за кулоновского отталкивания. Спектрофотометрическое титрование бис(краун-эфир)содержащего лиганда **4.8** характеризуется появлением на начальном этапе титрования изобестической точки, которая при дальнейшем добавлении соли магния исчезает, при этом возникает изобестическая точка на другой длине волны. Расчеты состава раствора при титровании показали, что для значений констант комплексообразования лиганда **4.8** с катионами магния (таблица 4.1), и концентрации лиганда $2.4 \cdot 10^{-5}$ М в том случае, когда 63% исходного лиганда находятся в комплексе состава 1:1, только 5% лиганда образует комплекс 1:2. При титровании лиганда **4.8** катионами Mg^{2+} при небольших добавках катиона наблюдается исчезновение плеча при 395 нм, соответствующего электронному переходу с переносом заряда от краун-эфира, находящегося в положении 2 пиридиниевого цикла, к акцептору, и появление полосы с максимумом при 364 нм; при больших добавках Mg^{2+} максимум ДПП лиганда **4.8** при 420 нм, который отвечает электронному переходу с переносом заряда от краун-эфира, находящегося в положении 4 пиридиниевого цикла, к акцептору, гипсохромно сдвигается до 380 нм (рисунок 4.4).



Для катионов Ba^{2+} возможно образование как комплексов состава 1:1, так и комплексов сэндвичевого типа с лигандами, содержащими фрагмент бензо-15-краун-5 эфира. Комплексы сэндвичевого типа состава $[(L)_2Ba]$ были обнаружены для лигандов **4.1** и **4.2**. Более разнообразные по структуре комплексы можно ожидать для лигандов **4.7** и **4.4** с двумя краун-эфирными фрагментами в молекуле (Схема 4.8). Следует отметить, что

образование внутримолекулярных комплексов сэндвичевого типа для лигандов **4.7** и **4.8** маловероятно по геометрическим соображениям. Из данных спектрофотометрического титрования не представляется возможным определить значения констант комплексообразования для всех комплексов лигандов **4.7** и **4.8** с катионами Ba^{2+} из-за сложности изучаемой системы. Однако мы попытались описать систему лиганд **4.7**, **4.8**— катионы Ba^{2+} лишь с учетом образования комплексов состава 2 : 2 и 1 : 2, что привело к удовлетворительному результату (Таблица 4.1). Выбор комплексов состава 2 : 2 и 1 : 2 обусловлен тем, что последний из них, очевидно, является преобладающим при избытке катионов Ba^{2+} , а возможность образования комплекса сэндвичевого типа согласуется с наблюдаемым резким увеличением времен жизни флуоресценции бариевых комплексов.

Схема 4.8



Как видно из полученных данных (Таблица 4.1), участие двух краун-эфирных фрагментов молекул **4.7**, **4.8** в процессе комплексообразования приводит к более разнообразным по структуре комплексам и к более прочному связыванию катионов металлов.

Флуоресценция соединений 4.1, 4.2, 4.7, 4.8 и их комплексов.

Исходя из полученных значений констант устойчивости (Таблица 4.1) были приготовлены растворы комплексов с преобладающей определённой стехиометрией. Найдено, что спектры флуоресценции комплексов красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** сдвинуты гипсофлорно относительно спектров флуоресценции свободных лигандов.

Для комплексов красителя **4.8** наблюдается зависимость эмиссионных характеристик от длины волны возбуждения. Для комплексов монокраунсодержащих лигандов **4.1**, **4.2** обнаружено тушение флуоресценции по отношению к исходным лигандам. Это явление весьма характерно для краунсодержащих стироловых красителей и отмечалось ранее [264-266]. Образование комплексов «сэндвичевой» структуры $[(L)_2(Ba^{2+})_2]$, а также комплексов с Mg^{2+} состава $[(L)(Mg^{2+})_2]$ в случае бисстириловых производных **4.7**, **4.8** сопровождается увеличением квантового выхода флуоресценции; $\phi^{фл}$ комплексов $[(4.7)(Mg^{2+})_2]$, $[(4.8)(Mg^{2+})_2]$ по отношению к $\phi^{фл}$ исходных лигандов увеличивается в 9.25 и 4.5 раза соответственно, а $\phi^{фл}$ «сэндвичевых» комплексов $[(4.7)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$, $[(4.8)_2 \cdot (Ba^{2+})_2]$ – в 28.5 и 6.5 раза. В последних комплексах возможны стопочное расположение хромофорных фрагментов и взаимодействие между ними в возбужденном состоянии, что приводит к возникновению долгоживущих состояний, характеризующихся высокими квантовыми выходами флуоресценции [215]. Для моностириловых красителей **4.1** и **4.2** образование стопок в «сэндвичевом» комплексе не происходит, поскольку свободные одноименно заряженные гетероциклические концы молекул имеют *анти*-расположение по отношению друг к другу. Для такого комплекса время жизни возбужденного состояния, также как и квантовый выход флуоресценции, будут по значениям близки к соответствующим параметрам для инклюзивных комплексов с катионами перхлората магния.

Времена жизни флуоресценции лигандов **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** существенно меняются при комплексообразовании. Кривые затухания флуоресценции комплексов соединения **4.1** можно описать двухэкспоненциальными кинетическими уравнениями с появлением более короткоживущих компонент по сравнению с исходным лигандом **4.1** (Таблица 4.2). Для комплекса лиганда **4.2** с катионами Ba^{2+} , как отмечалось ранее, характерно тушение флуоресценции, но кривую затухания флуоресценции данного комплекса можно описать двухэкспоненциальным кинетическим уравнением с участием более долгоживущих компонент по сравнению с исходным лигандом **4.2**. Вероятно, снижение квантовых выходов и времен жизни флуоресценции соединений **4.1** и **4.2** в комплексах с катионами металлов обусловлено увеличением скорости безызлучательного процесса *E-Z*-фотоизомеризации. Анализ кривых затухания флуоресценции комплексов состава $[(L) \cdot (Mg^{2+})_2]$ и $[(L) \cdot (Ba^{2+})_2]$ для лигандов **4.7** и **4.8** показал, что в соответствии с наблюдаемым увеличением $\phi^{фл}$ комплексов комплексообразование этих лигандов также сопровождается появлением долгоживущих компонент (Таблица 4.2) в диапазоне от 400 пс до 6 нс. Поскольку в комплексах с катионами металлов бисстириловых красителей вращение фрагментов молекулы, сопровождающееся образованием скрученных «твист»-

состояний, затруднено, то одним из основных каналов релаксации возбужденного состояния становится эмиссия.

Таблица 4.2. Флуоресцентные характеристики красителей **4.1**, **4.2**, **4.7**, **4.8** и их комплексов в MeCN при 295 К

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} / \text{нм}$ $(\Delta\lambda^{\text{фл}} / \text{нм})^a$	$\Phi^{\text{фл}}$	Время жизни	
			$\tau_1^{\text{фл}} / \text{пс}$	$\tau_2^{\text{фл}} / \text{нс}$
4.1	532	0.016	147	-
[(4.1)·(Mg ²⁺)]	457 {75}	0.002	6	-
[(4.1) ₂ ·(Ba ²⁺)]	491 {41}	0.004	16, 37	-
4.2	559	0.095	67	0.570
[(4.2)·(Mg ²⁺)]	482 {77}	0.011	37	-
[(4.2) ₂ ·(Ba ²⁺)]	530 {29}	0.06	120	0.30
4.7	548	0.004	34,145	-
[(4.7)·(Mg ²⁺)]	530 {18}	0.006	-	-
[(4.7)·(Mg ²⁺) ₂]	490 {58}	0.037	199	-
[(4.7) ₂ ·(Ba ²⁺) ₂]	547 {1}	0.114	108	1.46, 6.19
4.8	568 ($\lambda_{\text{ex}} = 370\text{нм}$)	0.02		
	593 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{нм}$)	0.015	135	0.50
[(4.8)·(Mg ²⁺)]	536 ($\lambda_{\text{ex}} = 360\text{нм}$)	0.02	57	-
	557 ($\lambda_{\text{ex}} = 420\text{нм}$)	0.016	340	1.07
[(4.8) ₁ ·(Mg ²⁺) ₂]	511 ($\lambda_{\text{ex}} = 350\text{нм}$)	0.09	480	1.07
	515 ($\lambda_{\text{ex}} = 410\text{нм}$)	0.08		
[(4.8) ₂ ·(Ba ²⁺) ₂]	554 ($\lambda_{\text{ex}} = 360\text{нм}$)	0.13	750	3.3
	551 ($\lambda_{\text{ex}} = 430\text{нм}$)	0.14		

$$^a \Delta\lambda = (\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}})_{\text{L}} - (\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}})_{\text{comp}}$$

4.2.4. Фотохимические реакции.

При облучении красителей **4.1**, **4.2** светом с длиной волны 405 нм поглощение в области длинноволновой полосы уменьшается с одновременным увеличением поглощения в коротковолновой части спектра до достижения фотостационарного состояния. При последующем облучении полученного раствора светом с длиной волны 365 нм происходят обратные изменения спектров поглощения вплоть до перехода в новое фотостационарное состояние. При этом наблюдается четкая изобестическая точка и выполняется линейная зависимость между величиной оптической плотности при двух различных длинах волн, что характерно для протекания процесса *E–Z*-фотоизомеризации. Спектры поглощения *цис*-изомеров моностириловых красителей **4.1**, **4.2** были вычислены из соответствующих

спектров *транс*-изомеров и спектров фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с $\lambda=365, 405$ нм, по методу Фишера [161].

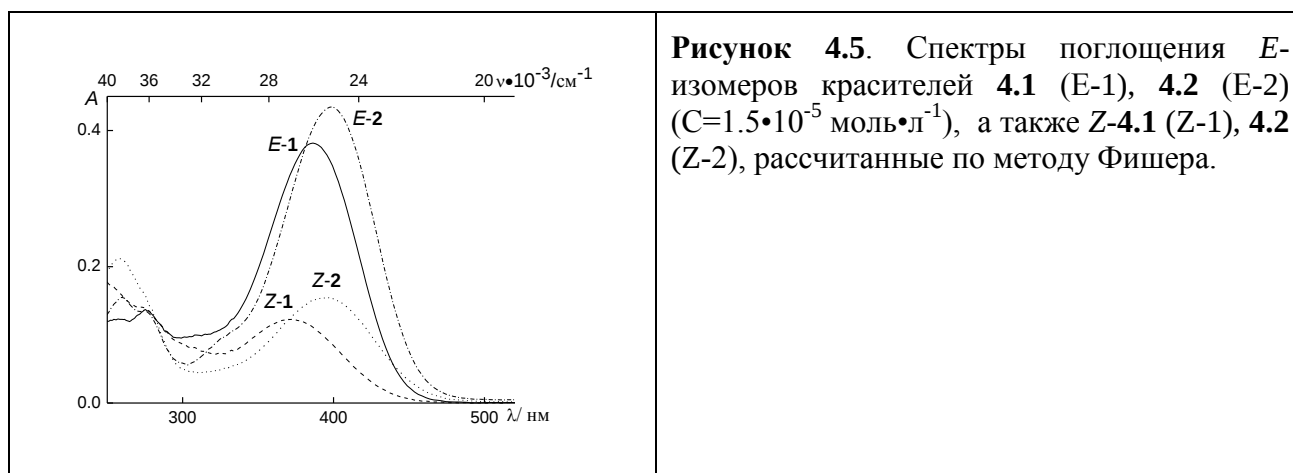


Рисунок 4.5. Спектры поглощения *E*-изомеров красителей **4.1** (E-1), **4.2** (E-2) ($C=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), а также Z-**4.1** (Z-1), **4.2** (Z-2), рассчитанные по методу Фишера.

Образование Z-изомера красителя **4.1** при облучении также подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H (см. рисунок 4.10). Действительно, облучение раствора *E*-изомера красителя **4.1** в MeCN приводит к изменениям в спектре ЯМР ^1H : сильнопольному сдвигу сигналов всех протонов ароматической части и уменьшению КССВ протонов при двойной связи до 12.0 Гц, что является характерным для образования Z-изомера.

В отличие от красителей **4.1** и **4.2** при облучении бисстириловых красителей **4.7** и **4.8** светом с длиной волны 313, 365, 405, 436 нм изменения в спектрах поглощения красителей, характерные для *E,Z*-фотоизомеризации, не наблюдались. Известно [264, 267, 268], что при фотовозбуждении молекул, построенных по донорно-акцепторному типу, происходит фотоиндуцированный перенос заряда. Для стириловых красителей **4.1** и **4.2** *E,Z*-фотоизомеризация является основным каналом безызлучательной деактивации возбужденного состояния, что согласуется с низкими значениями квантовых выходов флуоресценции для данных соединений. Релаксация возбужденного состояния лигандов **4.7**, **4.8** протекает по иному механизму и сопровождается, по-видимому, образованием безызлучательного «скрученного» состояния, которое быстро дезактивируется без образования Z-изомеров, что и может служить причиной отсутствия изменения в стационарных спектрах поглощения после облучения.

В случае красителя **4.1** была обнаружена зависимость фотохимических свойств от агрегатного состояния. Так, в ацетонитрильном растворе **4.1** при облучении протекает обратимая реакция *E*–Z-фотоизомеризации. Однако при облучении порошка красителя **4.1** светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм протекает стереоспецифическая фотохимическая реакция [2+2] - автоциклоприсоединения, основным продуктом которой, по данным спектроскопии ЯМР ^1H , является единственный изомер циклобутана **34**, хотя образование в небольшом количестве изомера Z-**4.1** также наблюдается (схема 4.9). Как видно из

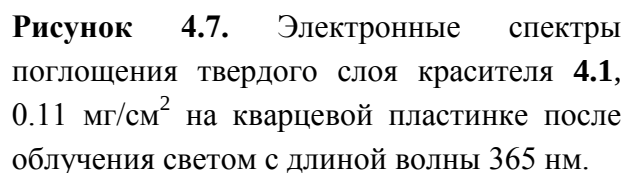
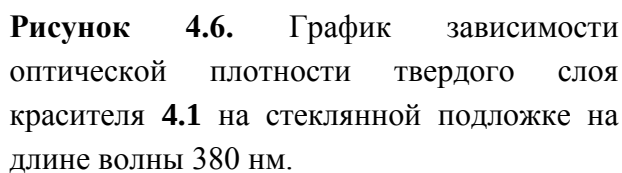
Схема 4.9

E-Z-изомеризация

Chemical reaction scheme showing the photochemical isomerization of **Z-4.1** to **E-4.1** and then to the macrocyclic product **34**.

Z-4.1 (a 1-methyl-4-(2-(1-methyl-4-(18-crown-6)-2-yl)phenyl)pyridinium perchlorate) is irradiated at 365 nm in MeCN solution to form **E-4.1** (a 1-methyl-4-(2-(1-methyl-4-(18-crown-6)-2-yl)phenyl)pyridinium perchlorate in the E configuration).

E-4.1 is further irradiated at 365 nm to form the macrocyclic product **34** (a 1-methyl-4-(2-(1-methyl-4-(18-crown-6)-2-yl)phenyl)pyridinium perchlorate in a macrocyclic form).



178

протонов Н(С-14) и Н(С-16) бензокраун-эфирного фрагмента при 6.82 и 6.93 м.д., которые в исходном *E*-изомере расположены в более слабых полях при 7.49 Н(С-14) и 7.38 м.д. соответственно. Аналогично сигнал N-CH₃ в аддукте наблюдается при 4.05 м.д., а в исходном *E*-изомере – 4.34 м.д. Смещение в сильное поле этих сигналов в циклоаддукте можно объяснить отсутствием дезэкранирующего и электроноакцепторного влияния связи C=C.

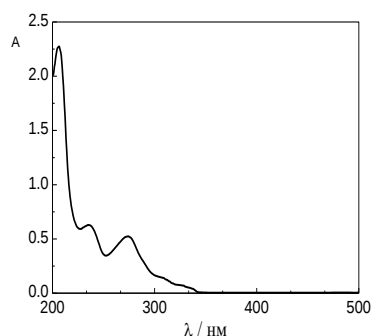


Рисунок 4.8. Электронный спектр поглощения цикlobутана **34**, $c = 2 \times 10^{-3} \text{M}$, в MeCN при 293K. Длина оптического пути $l=1\text{mm}$.

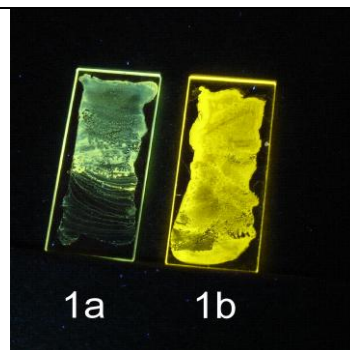


Рисунок 4.9. Фотография слоев красителя **4.1** на кварцевых пластинках, люминесцирующих при возбуждении светом 365 нм. Пластика слева (**1a**) - после облучения в течение 1 ч светом с длиной волны $\lambda = 365 \text{ нм}$ и справа (**1b**) – без предварительного облучения.

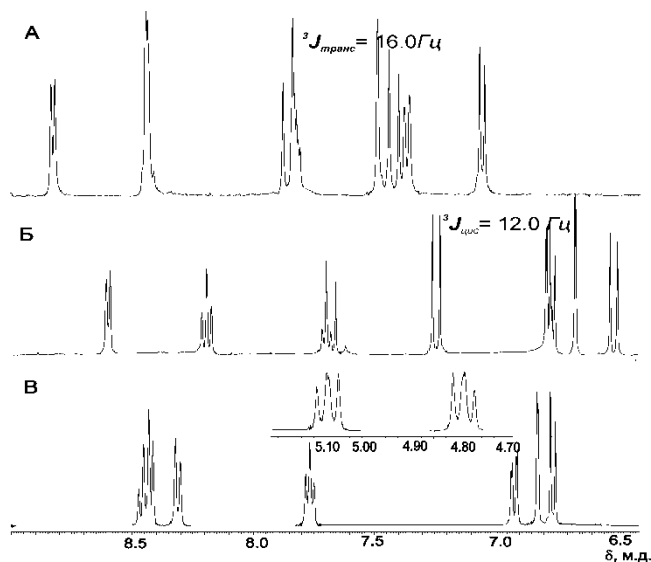


Рисунок 4.10. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) *E*-**4.1** (А), *Z*-**4.1** (Б) и цикlobутана **34** (В) в CD₃CN при 303 К; указаны значения КССВ (Гц).

При рассмотрении реакций $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединения можно ожидать получения большого числа замещенных изомеров цикlobутана. В нашем случае образуется только один изомер производного цикlobутана, имеющего высокосимметричную структуру типа

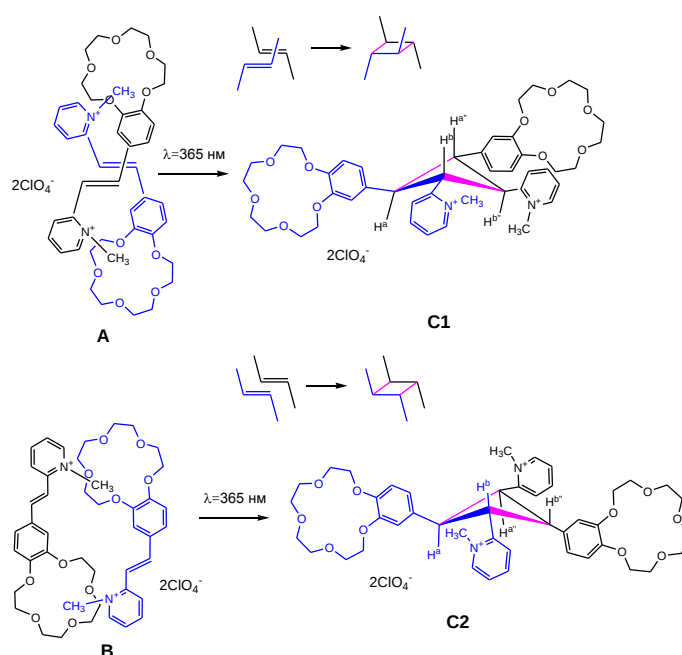
A_2B_2 с КССВ $^3J = 9.8$ Гц. Известно, что основной особенностью ЯМР 1H спектров аддуктов с *цис*-ориентацией арильных групп является сдвиг в сильное поле ароматических протонов по сравнению с сигналами исходных мономеров. Кроме того, для плоских четырехчленных циклов соотношение между КССВ обычно следующее: $^3J_{цис} > ^3J_{транс}$. В замещенных четырехчленных циклах определены два интервала вицинальных *транс*-КССВ: $^3J_{транс(еe)} = 2.24-6.1$ Гц и $^3J_{транс(аа)} = 8.09-11.5$ Гц. При введении четырех заместителей более выгодным будет конформер, в котором они занимают экваториальные положения. Поэтому следует ожидать в четырехзамещенных циклодимерах высокие значения КССВ $^3J_{транс}$, соответствующие большей заселенности экваториальных конформеров. В ROESY-спектре соединения наблюдаются интенсивные кросс-пики пар взаимодействующих протонов гетероциклического фрагмента $H^b \leftrightarrow H-16$, $H^b \leftrightarrow H-14$, $H^a \leftrightarrow H-16$, $H^a \leftrightarrow H-14$, $H-3' \leftrightarrow H^b$, $H-3' \leftrightarrow H^a$, $NMe \leftrightarrow H^a$, $NMe \leftrightarrow H^b$, $NMe \leftrightarrow H-16$, $NMe \leftrightarrow H-14$, $H-17 \leftrightarrow H-9$, $H-14 \leftrightarrow H-2$ и $NMe \leftrightarrow H-2$. Наличие последнего кросс-пика может свидетельствовать о координации протонов N-метильного заместителя с краун-эфирным фрагментом. Это взаимодействие, вероятно, также может быть движущей силой при организации молекул красителя в димеры, построенные по принципу «голова-к-хвосту». Подобная предоорганизации реагентов приводит к протеканию реакции согласованного $[2\pi+2\pi]$ -фотоциклоприсоединения с образованием единственного изомера циклобутана.

Стириловый краситель **4.1** способен образовать 2 типа димеров **A** и **B** (схема 4.10), организованных по принципу «голова-к-хвосту». Оба димера при облучении образуют симметричные циклобутановые производные **C1** и **C2**, но различного строения: один изомер построен по типу анти - «голова к хвосту», другой – син- «голова к хвосту». Выбор нужной структуры может быть осуществлен на основе литературных данных, описывающих образование циклобутановых производных из краунсодержащих производных хинолина и стириллепидина [269]. Согласно этим данным, циклобутану, образованному из краунсодержащих стирилхинолинов, соответствует спектр ЯМР типа A_2B_2 с КССВ, равной $J_{AB} = 9.85$ Гц. Сигналы протонов циклобутановых фрагментов фотопродуктов **C1** и **C2** представляют собой симметричную спиновую систему типа $AA'BB'$. Близость значений экспериментальной вицинальной КССВ 8.9 и 8.1 Гц и КССВ, известных из литературы $J_{ab} = J_{a''b''} = 9.1$ Гц и $J_{ab''} = J_{a''b} = 7.61$ Гц для краунзамещенного стириллепидина, позволяют сделать вывод об образовании при облучении красителя **4.1** циклобутана типа **C2**.

Обнаружено, что вариация положения стирилового остатка в ядре пиридиния в солях метилпиридиния не позволяет получать циклобутаны различного строения. Так, красители **4.2**, **4.7** и **4.8** не вступают в реакцию $[2+2]$ - автоциклоприсоединения в аналогичных

условиях. Реакции автоциклоприсоединения краунсодержащих стироловых красителей в кристаллическом состоянии в отсутствие катионов металлов очень редко встречаются в литературе, что может быть обусловлено высокой степенью сопряжения с участием двойной C=C – связи в красителях и кулоновским отталкиванием положительно заряженных фрагментов молекул, препятствующих их пространственному сближению. Решающее значение в нашем случае, по-видимому, играет взаимная пространственная ориентация молекул красителя, так называемая самопроизвольная сборка в супрамолекулярную структуру по механизму диполь-дипольного взаимодействия, благоприятствующая организации молекул красителя в димеры, построенные по принципу «голова-к-хвосту».

Схема 4.10



Таким образом, с использованием методов ЯМР ^1H , электронной стационарной и времяразрешенной спектроскопии изучены оптические характеристики и фотофизическое поведение изомерных моно- и бисстирилпиридинов и их комплексов с катионами Mg^{2+} , Ba^{2+} , а из данных спектрофотометрического титрования рассчитаны константы устойчивости комплексов. Оптические исследования показали, что электронное взаимодействие между двумя стироловыми фрагментами сравнительно слабое. Было установлено, что бисстириловые красители отличаются высокими значениями констант комплексообразования с катионами бария за счет сэндвичевого связывания. Образование инклюзивных комплексов в случае Mg^{2+} и комплексов «сэндвичевой» структуры в случае Ba^{2+} приводит к разгоранию флуоресценции и увеличению времени жизни возбужденных состояний исходных бисстириловых лигандов. Показано, что вариация положения стирилового заместителя в ароматическом кольце пиридиния позволяет получать

различные по оптическим и фотофизическим характеристикам фотохромные краун-эфиры и является одним из простых способов создания бис(краун-эфиров) симметричной и несимметричной структуры.

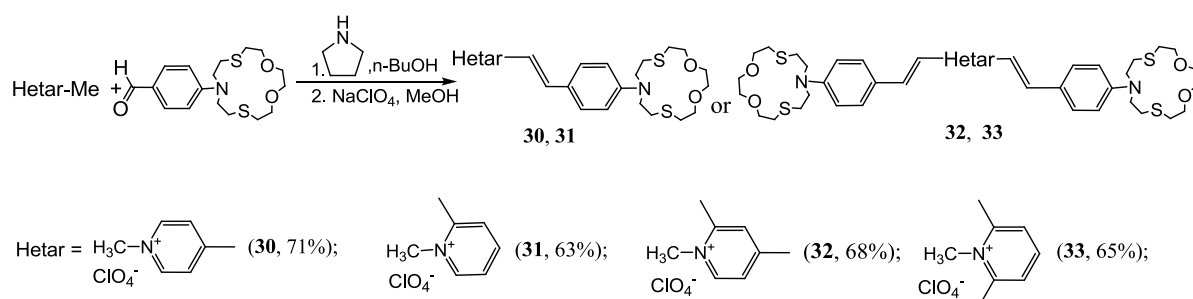
4.3. Строение, оптические свойства и комплексообразование моно- и бисстириловых красителей, содержащих фрагменты фенилазадитиакраун-эфира в качестве заместителей в N-метилпиридиниевом ядре

В данном разделе приводятся результаты исследования оптических свойств и комплексообразования стириловых красителей, содержащих в качестве заместителей в пиридиниевом цикле один или два фрагмента фенилазадитиакраун-эфира. Также рассмотрены моностириловые производные бензотиазолия и акридиния, содержащие фрагмент фенилазадитиакраун-эфира. Фенилазадитиакраун-эфир в качестве ионофора был выбран из-за его высокой селективности к таким практически важным катионам, как Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} . В литературе имеется ограниченное число работ, рассматривающих бискраунэфиры, содержащие атомы азота и кислорода в краун-эфирном фрагменте [32, 270-276]. Бискраунэфиры, содержащие фрагменты фенилазадитиакраун-эфира, исследованы не были.

4.3.1. Строение краунсодержащих моно- и бисстириловых красителей

Путь синтеза фенилазадитиа-краунсодержащих стириловых красителей **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** показан на схеме 4.11.

Схема 4.11

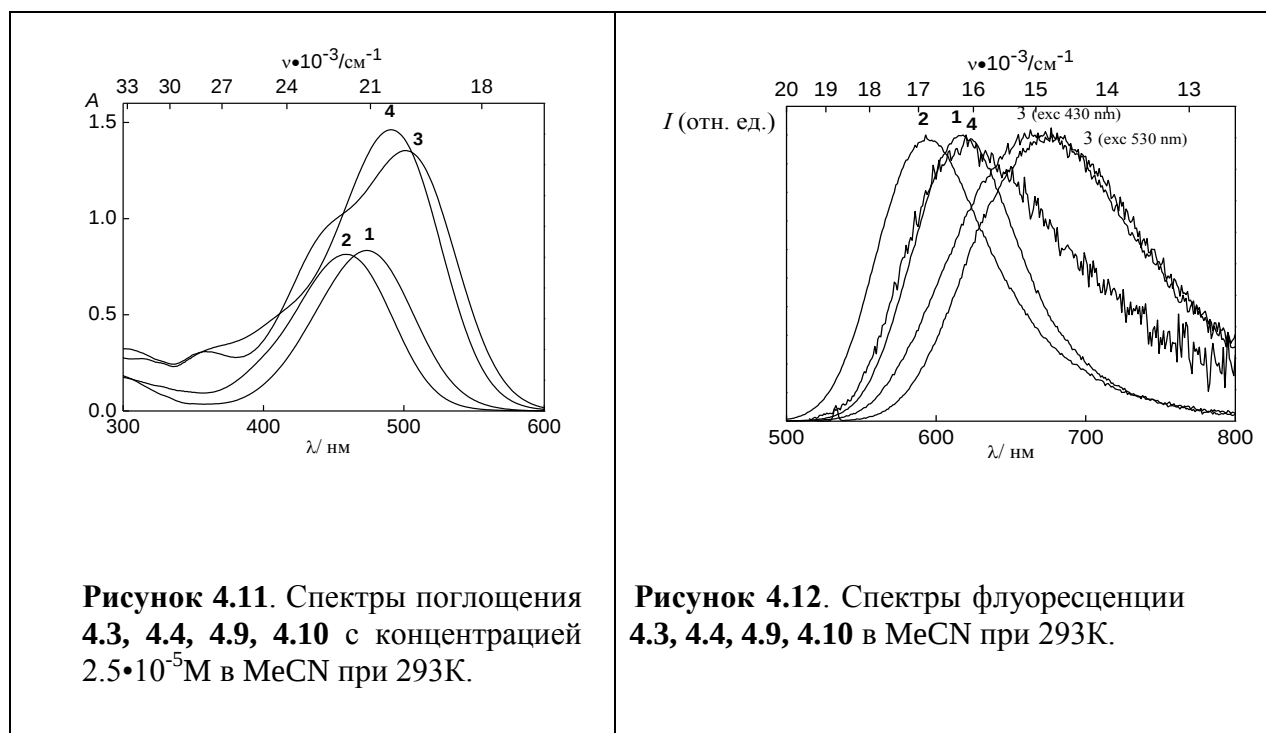


Строение полученных соединений **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, а также подтверждено данными элементного анализа. По данным спектроскопии ЯМР ^1H красители **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** получены в виде *E*-изомеров, что следует из значений КССВ $^3J_{\text{транс}} = 16.3$ (**4.3**), 15.8 (**4.4**), 15.7 и 16.2 (**4.9**), 15.7 (**4.10**) Гц. Различия в значениях химических сдвигов

для пар протонов Н-18 и Н-18', Н-20 и Н-20', Н^а и Н^{а'}, Н^б и Н^{б'} указывают на несимметричность молекулы **4.9**.

4.3.2. Оптические характеристики лигандов **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10**.

ЭСП красителей **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** в MeCN характеризуется наличием интенсивной ДПП с $\lambda_{\max}$, находящейся в видимой области (рисунок 4.11, таблица 4.3). Система сопряжения в *p*-изомере **4.3** является более протяженной, чем в *o*-изомере **4.4**, что приводит к батохромному сдвигу ДПП соединения **4.3** относительно ДПП соединения **4.4**. ДПП бисстириловых красителей **4.9** и **4.10** сдвинуты батохромно по-сравнению с моностириловыми красителями **4.3** и **4.4**, что связано с адиабатическим взаимодействием двух возбужденных состояний с переносом заряда [32]. ДПП соединения **4.10** несимметрична и представляет собой линейную комбинацию более интенсивной полосы поглощения с максимумом 502 нм и менее интенсивной полосы с максимумом 454 нм. Вероятнее всего полоса, расположенная в коротковолновой области спектра, соответствует процессу внутримолекулярного переноса заряда от донора, локализованного во 2-м положении пиридиниевого кольца, а полоса в длинноволновой области спектра соответствует внутримолекулярному переносу заряда от донора, локализованного в 4-м положении пиридиниевого кольца. В случае симметричной молекулы **4.9** два возбужденных состояния с переносом заряда эквивалентны [277-279] и расщепления ДПП не наблюдается. Отметим также, что молярные коэффициенты экстинкции красителей **4.9** и **4.10** выше, чем красителей **4.3** и **4.4** благодаря присутствию двух хромофоров в **4.9** и **4.10**.



Спектры флуоресценции лигандов 4.3, 4.4, 4.9, 4.10.

Спектры флуоресценции красителей **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** представлены на рисунке 4.12. Квантовые выходы флуоресценции, Φ^{fl} , соединений **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** возрастают в ряду **4.10 < 4.9 < 4.4 < 4.3**. Φ^{fl} симметричного, *о,о*-замещенного бисстирилпиридиния **4.10** в 9.5 раза ниже, чем для ассиметричного *о,р*-замещенного красителя **4.9**, тогда как различие в значениях Φ^{fl} *о*-замещенного красителя **4.4** и *о*-замещенного красителя **4.3** незначительно. Следует также отметить, что значение Φ^{fl} для ассиметричного *о,р*-замещенного красителя **4.9** зависит от длины волны возбуждения.

Кинетика флуоресценции лигандов 4.3, 4.4, 4.9, 4.10.

Только для монозамещенных солей стирилпиридиния **4.4** кривую затухания флуоресценции в высокополярном апротонном растворителе – ацетонитриле – можно описать моно-экспоненциальным кинетическим уравнением (таблица 4.3). В остальных случаях для моно- и бисстириловых красителей **4.3, 4.9, 4.10** кривые затухания флуоресценции удастся описать лишь двухэкспоненциальными кинетическими уравнениями. Значения времен жизни возбужденного состояния красителя **4.10** приблизительно на один порядок ниже по сравнению с **4.9** (таблица 4.3). Более того, наблюдается зависимость относительных амплитуд быстрой и медленной компонент затухания флуоресценции **4.9** не только от длины волны возбуждающего света, но также и от длины волны наблюдения эмиссии. Это позволяет предположить, что либо возбуждаются два неэквивалентных основных состояния, либо скорость образования состояния с переносом заряда зависит от частоты возбуждающего света.

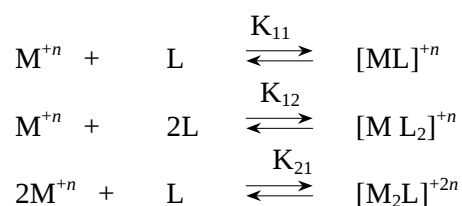
Известно, что в производных amino(стирил)пиридиния могут быть реализованы три различных канала релаксации возбужденного состояния с образованием скрученных «твист»-состояний [280]. Вращение вокруг связи анилин-этилен является наиболее предпочтительным, поскольку в S_1 состоянии в растворе оно является безбарьерным. Вращение вокруг связи пиридил-этилен также возможно, но не является доминирующим процессом в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, тогда как вращение диметиламино группы наиболее затруднено в связи с наличием объемного заместителя у донора. Большая величина барьера вращения вокруг центральной $C=C$ связи в состоянии S_1 согласуется с низким квантовым выходом *E-Z*-фотоизомеризации производных amino(стирил)пиридиния в большинстве растворителей [268].

4.3.3. Комплексообразование 4.3, 4.4, 4.9, 4.10 с катионами металлов и HClO_4 .

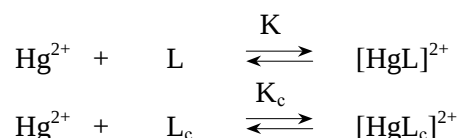
Добавление перхлоратов Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} или HClO_4 к растворам **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** в MeCN приводит к гипсохромным сдвигам ДПП и ПФ, что свидетельствует о взаимодействии катионов с краун-эфирными фрагментами молекул красителей с образованием соответствующих комплексов (Схема 4.12). Длинноволновый электронный переход в соединениях **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** сопровождается смещением электронной плотности от атома азота фенилазадитиакраун-эфира к гетероциклическому остатку молекулы. При связывании катионов краун-эфирными фрагментами молекул **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** такое смещение электронной плотности затрудняется, что приводит к гипсохромному сдвигу ДПП, величина которого зависит от природы катиона. Комплексообразование **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** с однозарядными катионами Ag^+ вызывает гипсохромный сдвиг ДПП умеренной величины (до 36 нм), в то время как комплексообразование с двухзарядными катионами Hg^{2+} сопровождается существенно большими гипсохромными сдвигами ДПП (до 124 нм). Намного меньший гипсохромный сдвиг ДПП в присутствии Hg^{2+} в MeCN (20 нм) наблюдался для 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,7,13,4,10-бензотриоксадитиа-циклопентадецин-15-ил)-1-этинил]-1,3-бензотиазолий-3 перхлората (**КСК**) [237], красителя, в котором фенилазадитиа-15-краун-5 заменен на бензодитиа-15-краун-5. Очевидно, что взаимодействие катионов Hg^{2+} с атомами кислорода, сопряженными с хромофором в **КСК**, имеет существенно меньшее влияние на сопряженную систему, чем аналогичное взаимодействие Hg^{2+} с атомом азота в фрагменте фенилазадитиа-15-краун-5 в **4.3, 4.4, 4.9, 4.10**.

Константы устойчивости комплексов красителей **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** с перхлоратами Ag^+ , Cu^{2+} и HClO_4 были определены в результате анализа спектров поглощения растворов с постоянной концентрацией красителей и различной концентрацией соответствующих катионов с использованием программы SpecFit/32, которая была разработана для изучения химического равновесия в растворах исходя из данных, полученных при потенциометрическом и/или спектрофотометрическом титровании.

При расчете учитывали три равновесия:



Данный способ оказался неприменим для нахождения констант устойчивости лигандов **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** с катионами Hg^{2+} из-за их слишком высоких значений. В этих случаях для определения константы устойчивости применялся метод спектрофотометрического титрования с использованием лиганда-конкурента L_c , в качестве которого был использован бензодитиакраун-содержащий стироловый краситель **КСК**. Значение константы устойчивости комплекса **КСК** с катионами ртути составляет $\text{Log}K=15.9$ [237]. При проведении титрования с использованием лиганда-конкурента учитывались следующие два равновесия:

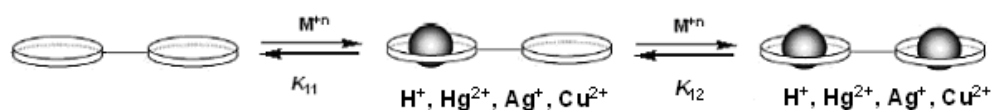


где L – исследуемый краситель, L_c – лиганд конкурент (**КСК**), $K = [\text{LHg}]/([\text{Hg}][\text{L}])$ и $K_c = [\text{L}_c\text{Hg}]/([\text{Hg}][\text{L}_c])$ – константы устойчивости комплексов Hg^{2+} с исследуемыми красителями и лигандом-конкурентом соответственно.

Было обнаружено, что **4.3, 4.4** образуют только один тип комплексов со стехиометрией 1:1 с Hg^{2+} , Ag^+ и H^+ . Наличие четкой изобестической точки при спектрофотометрическом титровании **4.3, 4.4** подтверждает образование одного типа комплексов.

При спектрофотометрическом титровании бис(краун-эфир)содержащих лигандов **4.9, 4.10** изобестическая точка не сохраняется, что свидетельствует об образовании более чем одного типа комплексов. Набор спектров поглощения, полученных при титровании бис(краун-эфир)содержащих лигандов **4.9, 4.10** перхлоратами серебра, ртути или хлорной кислотой согласуется с образованием двух видов комплексов – LM^{n+} и $\text{L}(\text{M}^{n+})_2$, константы устойчивости которых приведены в таблице 4.3 (схема 4.12).

Схема 4.12



Значение константы устойчивости для комплексов с катионами Hg^{2+} было определено только для лиганда **4.3**. Для других красителей точное значение констант устойчивости с катионами ртути определить не удалось ввиду сложности изучаемых систем. Тем не менее, можно предположить, что значение соответствующих констант устойчивости для **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** будет одного порядка, так как фрагмент краун-эфира во всех случаях идентичен.

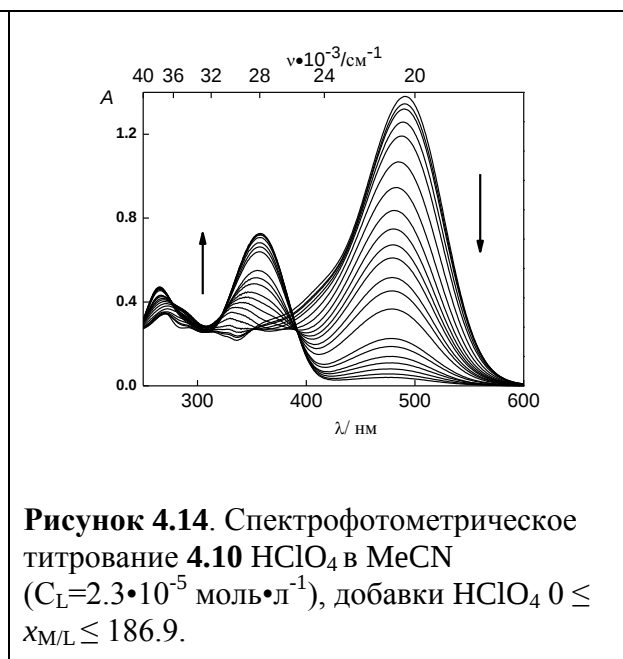
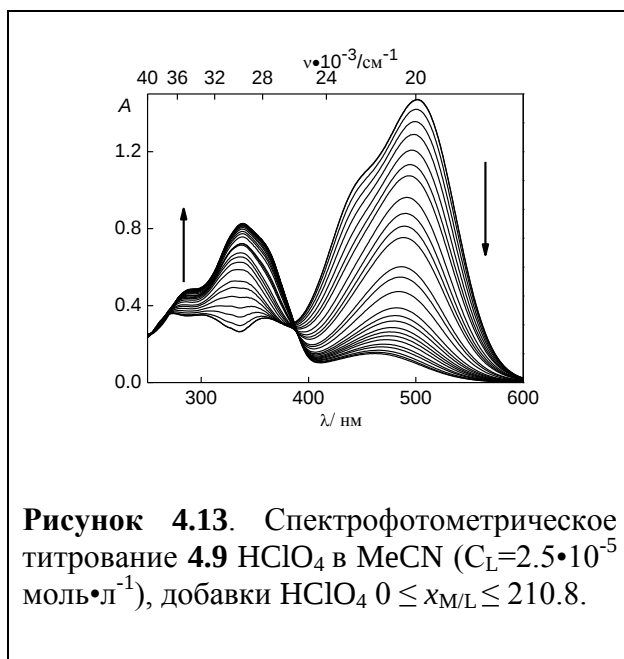
Одновалентные катионы Ag^+ образуют близкие по устойчивости комплексы со всеми красителями **4.3, 4.4, 4.9, 4.10**, но значение констант устойчивости этих комплексов намного ниже по сравнению с комплексами двухвалентных катионов Hg^{2+} . Наиболее

вероятно, что взаимодействие атомов серы и Ag^+ является определяющим при комплексообразовании **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10**, поскольку красители, в которых фрагмент фенилазадитиа-15-краун-5-эфира заменен на фрагмент фенил-аза-15-краун-5 эфира (например, перхлорат 2-{2-[4-(13-аза-1,4,7,10-тетраокса-13-циклопентадецил)фенил]этинил}-3-этилбензотиазолия) не образуют комплексов с AgClO_4 [281]. Было показано, что фенилаза-15-краун-5 образует очень слабый комплекс с катионами Ag^+ и только устойчивость комплексов аза-15-краун-5 с Ag^+ достаточно высока ($\text{Log}K=4.06$). Атом азота фенилаза-15-краун-5 и особенно фенилаза-15-краун-5 в составе стирилового красителя существенно вовлечен в сопряженную систему хромофора и, поэтому, не участвует в комплексообразовании с Ag^+ . Аналогичное поведение можно ожидать и для атома азота фенилаза-дитиа-15-краун-5 в составе красителей **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10**.

Бис(краун-эфир)содержащие лиганды **4.9**, **4.10** образуют два типа комплексов, содержащих один или два катиона Ag^+ . Эффективность связывания первого катиона Ag^+ выше, чем эффективность связывания второго катиона, что может быть связано с кулоновским отталкиванием второго катиона от положительно заряженного монокомплекса.

При взаимодействии **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** с HClO_4 в CH_3CN протон локализуется на атоме азота фенилаза-15-краун-5, выключая атом азота из сопряжения с хромофорной системой, сопровождается гипсохромным сдвигом ДПП (до 149 нм) (рисунок 4.13, 4.14). В ходе спектрофотометрического титрования **4.9** раствором HClO_4 (рисунок 4.13) обнаружено, что при добавлении малых количеств HClO_4 к **4.9** прежде всего происходит исчезновение плеча при 454 нм, которое соответствует электронному переходу с переносом заряда от донора, находящегося в *o*-положении к пиридиниевому кольцу. При больших добавках HClO_4 наблюдается исчезновение полосы поглощения с максимумом 502 нм, соответствующего электронному переходу с переносом заряда от донора, находящегося в *p*-положении к гетероциклу, к пиридиниевому кольцу.

Таким образом, показано, что константы устойчивости комплексов красителей с краун-эфирным фрагментом в *o*-положении к пиридиниевому кольцу выше, чем аналогичные константы для красителей с краун-эфирным фрагментом в *p*-положении. Квантово-химические расчеты показывают, что стироловый фрагмент, находящийся в *o*-положении, является неплоским, что частично нарушает сопряжение между гетероциклическим и краун-эфирным фрагментами, увеличивая способность краун-эфира к комплексообразованию.



Изменение спектров поглощения моно- и бис(стирил)пиридиновых красителей **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** при добавлении катионов меди (II) имеет свои особенности (рисунки 4.15–4.18). Интенсивность ДПП в области 460–500 нм для всех лигандов резко уменьшается при добавлении Cu^{2+} . В диапазоне от 250 до 1200 нм при этом появляются следующие спектральные особенности: 1) увеличивается интенсивность полосы около 350 нм, связанной с переносом заряда внутри лиганда (ILCT); 2) появляется полоса переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) при 400–450 нм; и 3) в диапазоне 500–1100 нм (ϵ до $4 \cdot 10^3$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$) появляются полосы переноса заряда от металла к лиганду (LMCT) $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$, $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ LMCT и/или $\text{Cu}(\text{II})$ d-d* перехода, характерного для медьсодержащих «синих» белков [282–286].

Следует отметить, что комплексы **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** с катионами меди $\text{Cu}(\text{II})$ неустойчивы. За несколько часов в растворе в комплексах изменяется степень окисления катионов меди от Cu^{2+} до Cu^+ в результате протекания внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции. При этом происходит увеличение интенсивности ILCT полосы (350 нм), уменьшение интенсивности полосы MLCT при 400–450 нм и полное исчезновение полосы LMCT при 500–1100 нм.

Таблица 4.3. Данные ЭСП, логарифмы констант устойчивости и флуоресцентные характеристики красителей **4.3, 4.4, 4.9, 4.10** и их комплексов в MeCN при 293 К.

	$\varepsilon_{trans} \times 10^4 / \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{полгл}} / \text{нм}$ $\{\Delta\lambda^* / \text{нм}\}$	$\lg K$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} / \text{нм}$ $(*\Delta\lambda^{\text{фл}} / \text{нм})$	$\varphi^{\text{фл}} \cdot 10^{-2}$	Время жизни $\tau^{\text{фл}} / \text{пс}$
4.3	3.48	474		618	3.0	100, 230
(4.3) ₁ ·(H ⁺) ₁		330 {144}	5.0±0.1	404 {214}	0.1	n.d.(τ<5)
(4.3) ₁ ·(Hg ²⁺) ₁		350 {124}	16.5±0.1	567 {51}	9.0	136, 397
(4.3) ₁ ·(Ag ⁺) ₁		440 {34}	3.91±0.02	598 {20}	17	Не измеряли
(4.3) ₁ ·(Cu ²⁺) ₁	-	434{40}, 780	Не определ.	567 {51}(возб440) 558 {60}(возб330)	2.1 0.8	Не измеряли
4.4	3.25	459		593	2.7	157
(4.4) ₁ ·(H ⁺) ₁		329 {130}	5.29±0.04	402 {191}	0.1	n.d.(τ<5)
(4.4) ₁ ·(Hg ²⁺) ₁		343 {116}	Не определ.	548 {45}	1.3	Не измеряли
(4.4) ₁ ·(Ag ⁺) ₁		423 {36}	4.42±0.08	572 {21}	7.4	330
(4.4) ₁ ·(Cu ²⁺) ₁		429 (30), 789	6.9±0.4	581 {12}(возб 410 nm) 552 {41}(возб 330nm)	1.0 0.4	113
4.9	5.41	454 (sh),502		667(возб 430нм) 668 (возб 530нм)	1.9 2.0	140, 300
(4.9) ₁ ·(H ⁺) ₁		335 (sh) {119}, 491 {10}	5.7±0.13	495 (возб 350нм) 667(возб 490нм)	0.8 1.0	61, 256
(4.9) ₁ ·(H ⁺) ₂		335 (sh) {119}, 353 {149}	9.9±0.16	495 (возб 320нм) 667(возб 360нм)	1.6 1.8	37, 102
(4.9) ₁ ·(Hg ²⁺) ₁		357 (sh) {97}, 488 {14}	>14	655 (возб 360нм) 660 (возб 500нм)	0.6 0.9	86, 830
(4.9) ₁ ·(Hg ²⁺) ₂		357 (sh) {97}, 372 {130}	-	614 (возб 350 нм) 614 (возб 390 нм)	1.6 2.0	116, 382
(4.9) ₁ ·(Ag ⁺) ₁		-	3.54±0.03	-	-	-
(4.9) ₁ ·(Ag ⁺) ₂		443 (sh) {11}, 467 {35}	6.14±0.05	625(возб 420нм) 657(возб 500нм)	2.0 1.5	Не измеряли
(4.9) ₁ ·(Cu ²⁺) ₁			6.05±0.13	-	-	-
(4.9) ₁ ·(Cu ²⁺) ₂		432 {70}, 799	11.27±0.14	577(возб 430нм) 583 (возб 340нм)	4.0 2.8	60, 270, 1360
4.10	5.85	491		620	0.2	15, 53
(4.10) ₁ ·(H ⁺) ₁		332(sh) 483 {8}	6.4±0.2	612{8}(возб 480нм) 435{185}(возб300 нм)	0.4 0.6	16, 122
(4.10) ₁ ·(H ⁺) ₂		358 {133}	10.9±0.2	446 {174}	7.9	123, 276
(4.10) ₁ ·(Hg ²⁺) ₁		-	>14	-	-	-
(4.10) ₁ ·(Hg ²⁺) ₂		378 {113}	>14	560 {80}	0.4	6.5, 52, 155
(4.10) ₁ ·(Ag ⁺) ₁			3.19±0.06	-	-	-
(4.10) ₁ ·(Ag ⁺) ₂		450 {41}	6.54±0.10	589 {31}	0.7	53, 350
(4.10) ₁ ·(Cu ²⁺) ₁		433 {58}	7.5±0.3	-	-	-

$(4.10)_1 \cdot (\text{Cu}^{2+})_2$		443 {48}, 821	13.9±0.4	582 {38}	1.1	220
-------------------------------------	--	------------------	----------	----------	-----	-----

$$*\Delta\lambda = (\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}})_L - (\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}})_{\text{compl}}$$

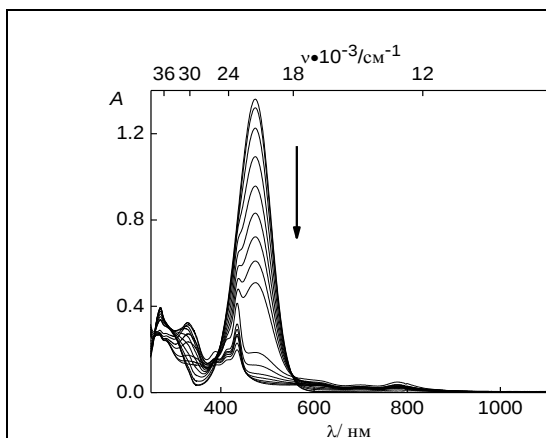


Рисунок 4.15. Спектрофотометрическое титрование **4.3** $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 3.88 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), добавки $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ $0 \leq x_{M/L} \leq 2.27$.

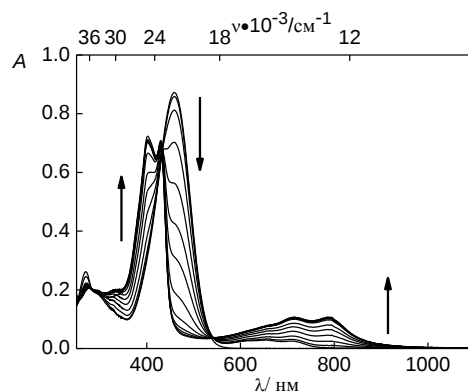


Рисунок 4.16. Спектрофотометрическое титрование **4.4** $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 2.68 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), добавки $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ $0 \leq x_{M/L} \leq 1.46$.

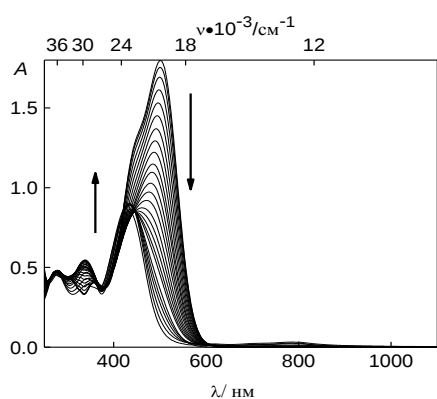


Рисунок 4.17. Спектрофотометрическое титрование **4.9** $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 3.05 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), добавки $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ $0 \leq x_{M/L} \leq 5.23$.

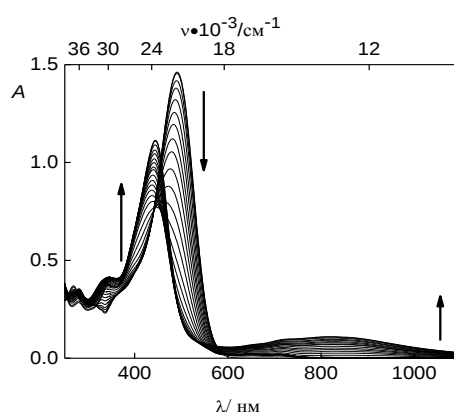


Рисунок 4.18. Спектрофотометрическое титрование **4.10** $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 2.64 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), добавки $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ $0 \leq x_{M/L} \leq 5.29$.

Флуоресценция комплексов лигандов **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10**.

При комплексообразовании лигандов **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** с катионами Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} и хлорной кислотой в MeCN в спектрах стационарной флуоресценции наблюдается гипсофлорный сдвиг полосы флуоресценции, наиболее значительный для протонов (таблица 4.3). При комплексообразовании наблюдается как понижение квантовых выходов

флуоресценции - в случае лигандов **4.4** и **4.9**, так и повышение квантовых выходов - в случае лигандов **4.3**, **4.10**. По-видимому, за процессы тушения или разгорания флуоресценции ответственны сравнительно небольшие изменения энергии излучательных и безызлучательных возбужденных состояний комплексов и свободных красителей.

Процесс комплексообразования **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** также влияет на скорость и механизм релаксации возбужденных состояний соответствующих лигандов, когда доминирующим процессом безызлучательной релаксации становится не образование «твист»-состояний, а *E-Z*-изомеризация. Так, протонирование моностириловых красителей **4.3**, **4.4** приводит к сдвигу ДПП в область больших энергий ввиду того, что процесс внутримолекулярного переноса заряда становится намного труднее. Это резко уменьшает вероятность образования «твист»-состояний и *E-Z*-фотоизомеризация становится доминирующим процессом безызлучательной дезактивации возбужденного состояния.

В экспериментах с временным разрешением сдвига полосы флуоресценции во времени не было обнаружено. Поэтому мы предположили, что в возбужденном состоянии только одно состояние является излучательным, вероятнее всего это локально-возбужденное состояние с плоской геометрией. Тем не менее, кинетика затухания флуоресценции (рисунок 4.19) свидетельствует о наличии второго излучательного состояния. Излучательное состояние красителя с плоской геометрией, образующееся сразу после возбуждения, переходит в новое неплоское состояние с вращением С-С связи акцепторной части молекулы со скоростью $8.33 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ (соответствующее рассчитанному времени релаксации в 120 пс). После установления термодинамического равновесия, релаксация популяции молекул, находящихся в неплоском возбужденном состоянии, происходит более медленно (270 пс). Зная значение квантового выхода флуоресценции лиганда **4.10** и учитывая существование медленной компоненты времени жизни в 4.3 нс ($0.24 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$), можно оценить скорость безызлучательной релаксации молекулы $K_{nr} = 2.71 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$.

Следует отметить, что гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения комплексов **4.3**, **4.4**, **4.9**, **4.10** намного больше, чем гипсофлорные сдвиги в спектрах испускания. Это явление достаточно полно описано в литературе и связано с процессами декоординации катиона металла в лиганде в возбужденном состоянии, что продемонстрировано на рисунке 4.20. Обнаружено, что времена жизни $(\mathbf{4.10}) \cdot (\text{Hg}^{2+})_2$ зависят от длины волны наблюдения за затуханием флуоресценции. Двухэкспоненциальная кинетика релаксации со значениями времен жизни 52 и 155 пс обнаружена в красной области спектра флуоресценции, тогда как быстрая компонента 6.5 пс обнаружена в синей области спектра. Полученные результаты свидетельствуют об образовании трех излучательных состояний. Первый, самый быстрый процесс в 6.5 пс, вероятно, соответствует декоординации катиона Hg^{2+} от атома N краун-

эфира. В ходе данного процесса также наблюдается сдвиг время-разрешенной флуоресценции в красную область (рисунок 4.20). Два времени жизни 52 пс и 155 пс соответствуют монокомплексу $(4.10) \cdot (Hg^{2+})$. Как было отмечено ранее, появление долгоживущей компоненты в 155 пс в комплексе $(4.10) \cdot (Hg^{2+})_2$ по сравнению со свободным лигандом **4.10** после декоординации катиона Hg^{2+} от одного фрагмента краун-эфира, может быть связано с процессом внутримолекулярного переноса заряда от незакомплексованного атома азота к протяженному акцептору, содержащему катионы ртути во втором фрагменте краун-эфира.

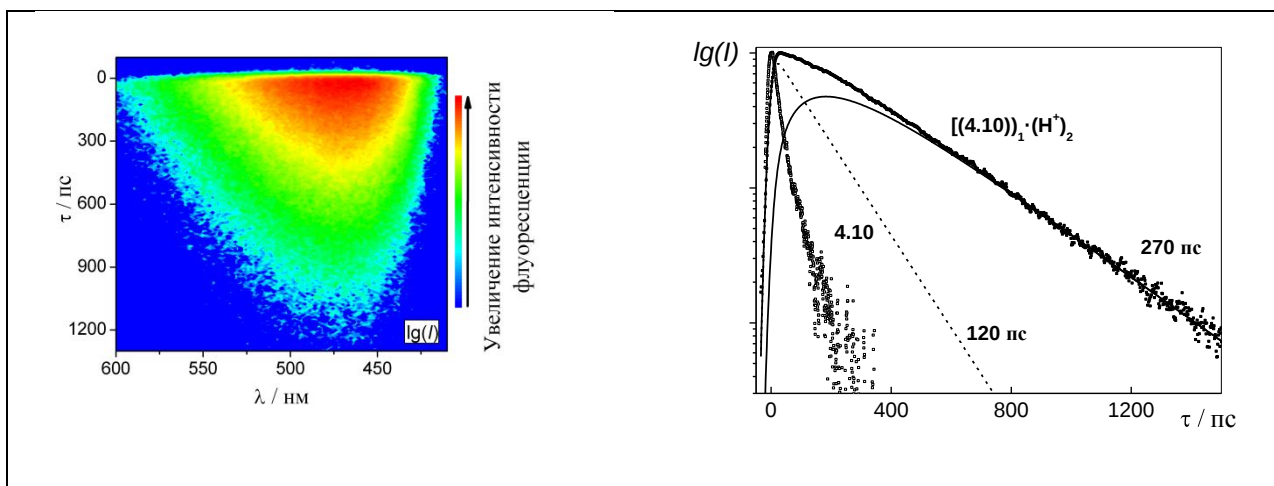


Рисунок 4.19. Карта временно и спектрально разрешенной флуоресценции (слева) и кривые затухания флуоресценции **4.10** и его комплекса $(4.10)_1 \cdot (H^+)_2$ в MeCN при 298 К (справа).

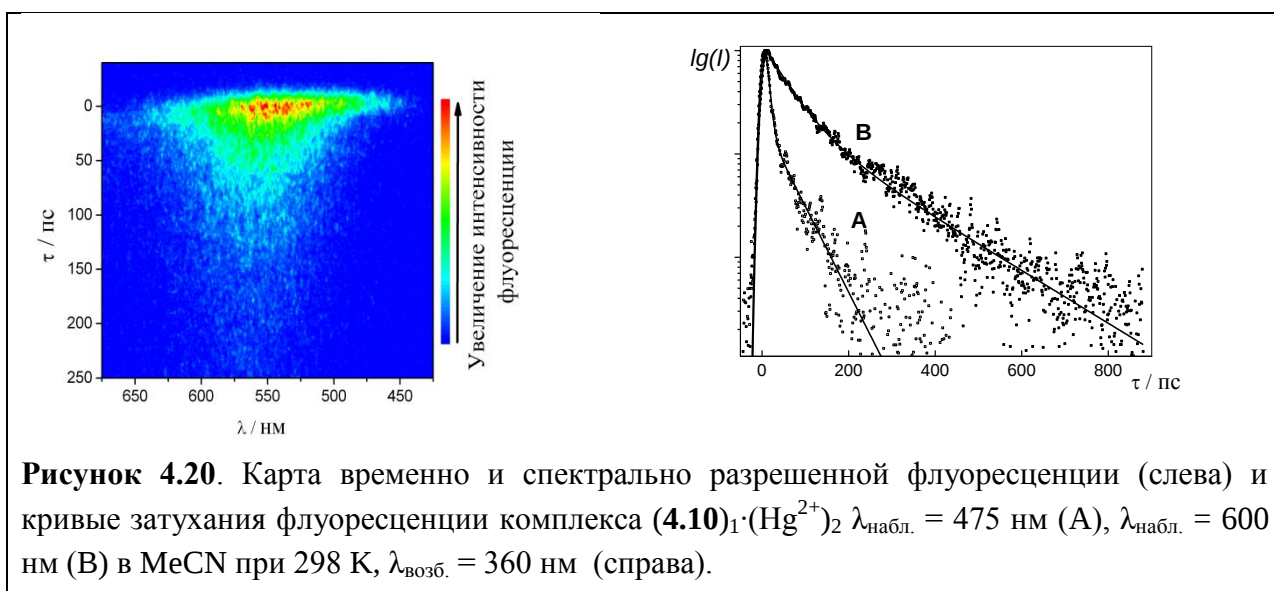


Рисунок 4.20. Карта временно и спектрально разрешенной флуоресценции (слева) и кривые затухания флуоресценции комплекса $(4.10)_1 \cdot (Hg^{2+})_2$ $\lambda_{набл.} = 475$ нм (А), $\lambda_{набл.} = 600$ нм (В) в MeCN при 298 К, $\lambda_{возб.} = 360$ нм (справа).

Таким образом, бисстириловые красители, содержащие фрагменты фенилазатиакраун-эфиров, проявили способность связывать протон, а также образовывать комплексы с катионами Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} . Процесс комплексообразования в данных соединениях вызывает большие сдвиги (до 130 нм) в спектрах поглощения и

флуоресценции, делая красители пригодными для катионного анализа. Процесс комплексообразования бисстириловых красителей с фенилазатиакраун-эфирными фрагментами протекает с образованием только 2-х типов комплексов LM, и LM₂. В отличие от аналогичных соединений, содержащих бензокраун-эфирные фрагменты, азатиакраун-эфирные аналоги не способны к сэндвичевому комплексообразованию. Показано, что вариация положения стирилового заместителя в ароматическом кольце пиридиния позволяет получать различные по оптическим и фотофизическим характеристикам фотохромные краун-эфиры и является одним из простых способов создания бис(краун-эфиров) симметричной и несимметричной структуры.

4.4. Строение, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей, содержащих фрагменты бензокраун-эфира и фенилазадитиакраун-эфира в качестве заместителей в N-метилпиридиниевом ядре

Стириловые красители, содержащие бензокраун-эфирные и фенилазатиакраун-эфирные фрагменты отличаются друг от друга по селективности комплексообразования, а также по фотофизическим и фотохимическим характеристикам. Представлялось интересным соединить два различных фрагмента в одной молекуле красителя. Предполагалось, что это позволит получить дитопные лиганды, способные распознавать в растворах аналита различные по природе катионы металлов. Следует отметить, что несимметричные стириловые красители в литературе не описаны, создание таких соединений позволило впервые проанализировать новые системы и оценить их дальнейшие перспективы для исследований и практического использования.

4.4.1. Синтез, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей, содержащих фрагменты краун-эфиров различной природы.

Путь синтеза соединения **4.11** представлен на схеме 4.13, а соединения **4.12** – на схеме 4.14.

Схема 4.13

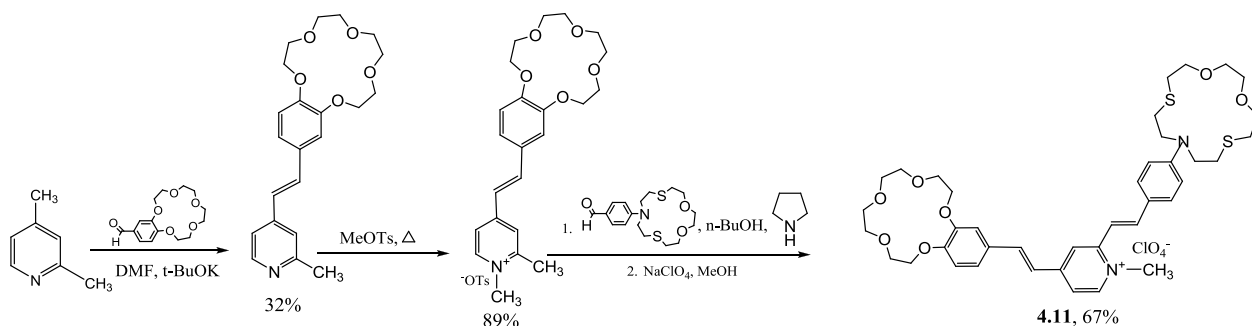
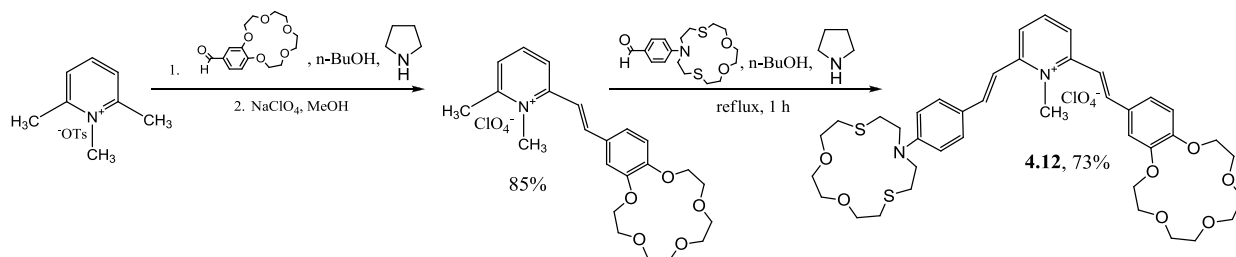
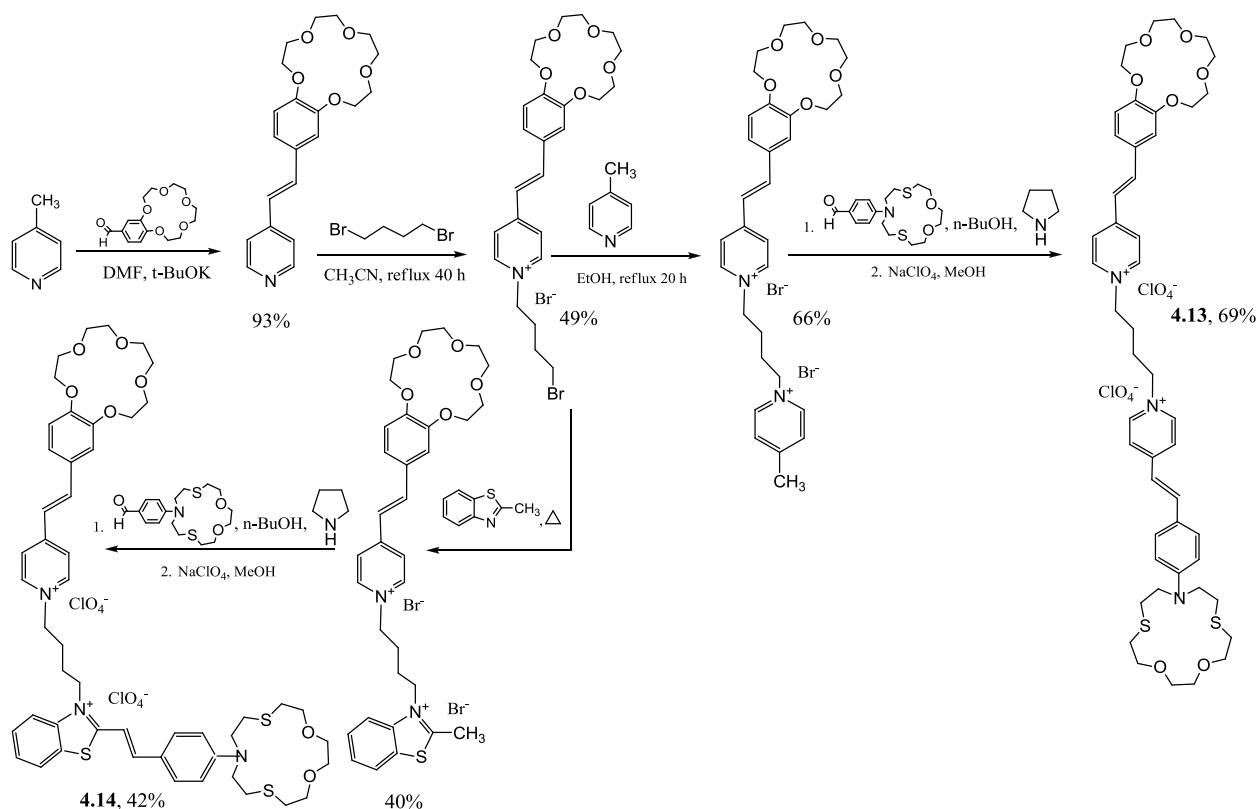


Схема 4.14



Путь синтеза бисстирилового красителя **4.13**, в котором два стириловых красителя соединены между собой тетраметиленовой цепочкой, показан на схеме 4.15.

Схема 4.15



Электронная спектроскопия.

Лиганды **4.11-4.14** построены по принципу донор 1–акцептор–донор 2 (D_1-A-D_2), где акцептором электронов является пиридиновый фрагмент, а донорами – соответственно бензо-15-кран-5-эфир и фенилазадитиа-15-краун-5-эфир. ДПП этих лигандов несимметричны и в первом приближении являются суперпозицией полос поглощения, соответствующих электронным переходам с переносом заряда D_1-A и D_2-A . Например, ДПП лиганда **4.11** в первом приближении является суперпозицией двух ДПП, соответствующих переносу электронной плотности от заместителя бензо-15-кран-5-эфира к стирилпиридинию при 396 нм и фенилаза-дитиа-15-краун-5 - при 480 нм. При этом ЭСП красителя **4.11** батохромно смещен по сравнению с ЭСП моностириловых модельных соединений **4.2** и **4.4** (рисунок 4.21). ДПП красителя **4.12** также смещена батохромно по сравнению с ДПП моностириловых аналогов. Максимумы флуоресценции красителей **4.11** и **4.12** также смещены в красную область спектра по отношению к соединениям **4.2** и **4.4**.

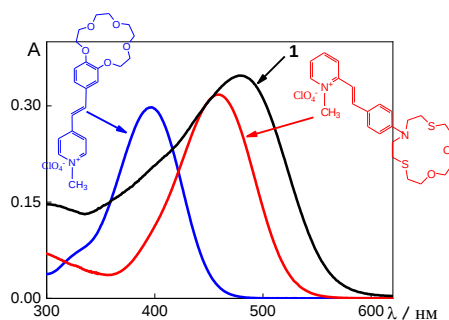


Рисунок 4.21. Сравнение ЭСП красителей **4.2**, **4.4** и **4.11** (1), $C_L=1 \cdot 10^{-5} M$.

Спектр поглощения лиганда **4.13** содержит ДПП со слабо выраженным плечом со стороны коротких длин волн (рисунок 4.22), батохромно смещенную относительно ДПП моностириловых модельных соединений **4.2** и **4.3**. ЭСП красителя **4.14** имеет более сложную структуру, включающую полосы поглощения, положение которых близко к положению ДПП моностирилпиридиниевого **4.2** (395 нм) и моностирилбензотиазолиевого **4.5** (520 нм) красителей, а также интенсивную полосу при 480 нм, что, по-видимому, связано с взаимодействием хромофоров в **4.14** (рисунок 4.23).

В таких растворителях, как диоксан, хлороформ или ацетон, при увеличении ϵ растворителя ДПП и ПФ красителя **4.13** смещаются в красную область спектра (таблица 4.4).

Такое поведение характерно для молекул, значение дипольного момента которых в основном состоянии меньше, чем в возбужденном. При переходе от ацетона к ацетонитрилу и диметилформамиду ДПП и ПФ красителя **4.13** практически не изменяются. Значения ϕ^{fl} в различных растворителях для **4.13** также различаются для растворителей с

большим и малым значением ϵ . Квантовый выход флуоресценции при низких значениях ϵ растворителя существенно выше, чем при высоких значениях ϵ . Можно предположить, что в растворителях с низкой полярностью краситель **43** существует в конформации В (схема 4.16), где два хромофорных фрагмента находятся друг над другом за счет взаимодействия положительно заряженного азота фенилазадитиа-15-краун-5 эфира, имеющего хиноидную структуру, и бензо-15-краун-5 эфира.

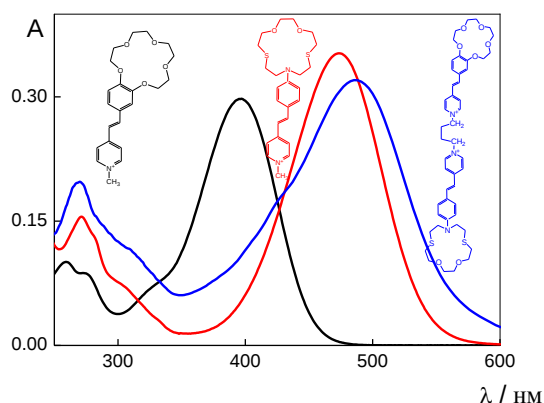


Рисунок 4.22. Сравнение ЭСП красителей **4.2**, **4.3** и **4.13**, $C_L=1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

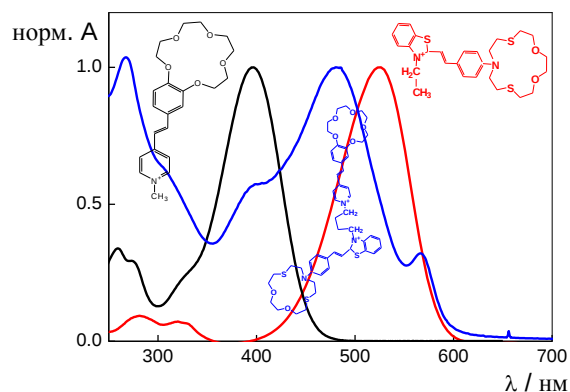
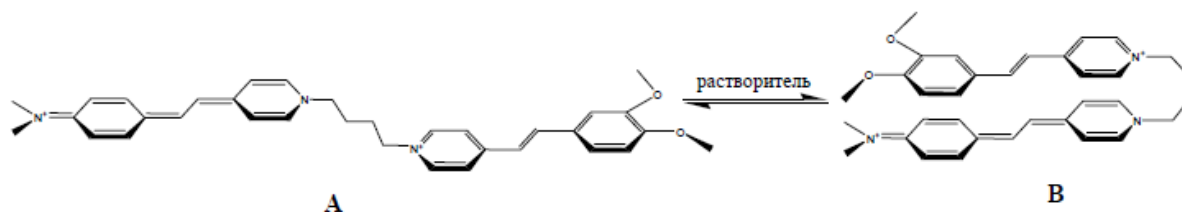


Рисунок 4.23. Сравнение ЭСП красителей **4.2**, **4.5** и **4.14**, $C_L=1 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Таблица 4.4. Данные ЭСП и флуоресцентные характеристики красителя **4.13** в различных растворителях при 293 К.

Растворитель	ϵ	$\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{погл}} / \text{нм}$	$\lambda_{\text{фл макс}}^{\text{фл}} / \text{нм}$	Стоксов сдвиг / см^{-1}	$\phi^{\text{фл}} \cdot 10^{-2}$	Время жизни $\tau^{\text{фл}} / \text{пс}$
1,4-диоксан	2.209	474	584	3962	15.2	<8, 800, 1300
CHCl_3	4.806	499	593	3185	21.2	<8, 500, 1420
$(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2$	7.0	479	608	4454	11.0	<8, 550, 1050
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20.7	485	625	4602	3.0	160, 370
CH_3CN	37.5	484	624	4646	2.3	120, 210
Пропилен карбонат	66.1	482	624	4695	8.0	-
ДМФА	36.71	484	619	4495	6.6	-

Схема 4.16



Изучение кинетики релаксации возбужденного состояния красителя **4.13** в различных растворителях показало, что только в растворителях с низким значением ϵ существует как короткоживущая компонента со временем жизни менее 8 пс, так и долгоживущая компонента (более 1 нс). Наличие короткоживущей компоненты в данном случае может свидетельствовать о процессе переноса заряда между двумя хромофорами в молекуле **4.13** с переходом сшитого красителя в конфигурацию с более близким и параллельным расположением двух хромофорных частей. Наличие долгоживущих компонент во времени жизни флуоресценции **4.13** в растворителях с низкой ϵ согласуется с существованием молекулы сэндвичевого типа в растворе.

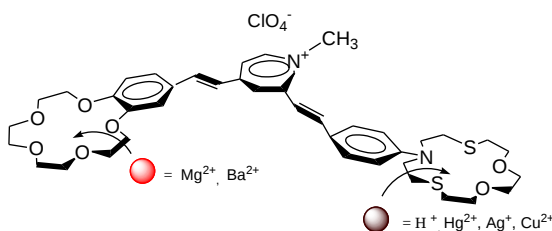
Комплексообразование.

Красители **4.11**, **4.12** и **4.13** содержат по два краун-эфирных центра координации катионов с различной селективностью. При этом фрагмент бензо-15-краун-5-эфира образует комплексы с катионами щелочноземельных металлов, а фенилазадитиа-15-краун-5-эфира – с катионами тяжелых металлов (схема 4.17)

Добавление перхлората Mg^{2+} к раствору красителя **4.11** в ацетонитриле вызывает появление новой полосы поглощения с максимумом 361 нм в результате гипсохромного сдвига полосы поглощения, связанной с электронным переходом с переносом заряда от бензокраун-эфирного фрагмента на пиридиниевый фрагмент и проявляющейся в спектре исходного красителя **4.11** как плечо около 400 нм (рисунок 4.24). При этом ДПП красителя **4.11** с максимумом 480 нм смещается батохромно лишь на 2 нм.

С другой стороны, при добавлении к раствору красителя **4.11** катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} или H^+ наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП с максимумом 480 нм на 60 - 120 нм, связанный с электронным переходом с переносом заряда от фрагмента фенилазадитиакраун-эфира на остаток пиридиния (рисунок 4.24, таблица 4.5).

Схема 4.17



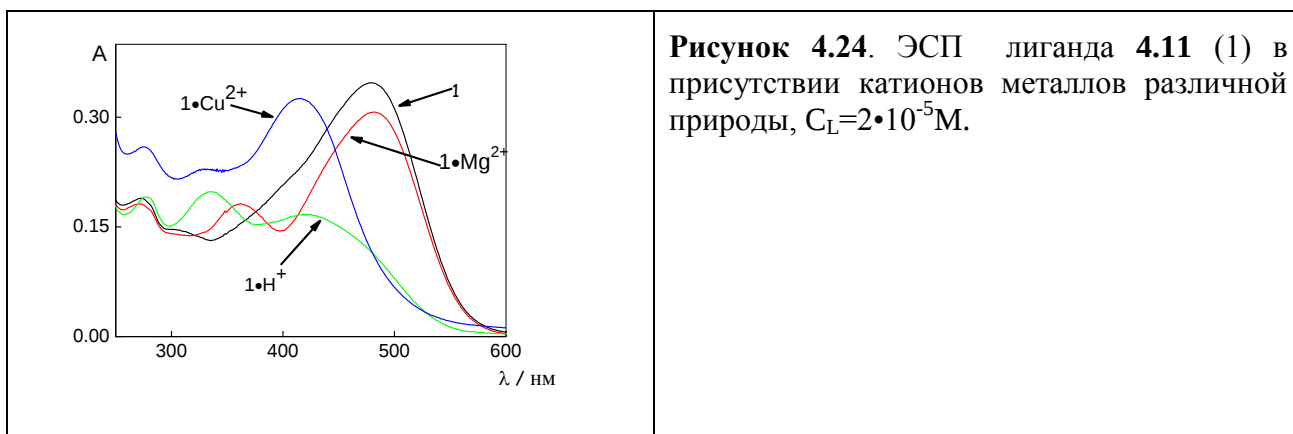


Рисунок 4.24. ЭСП лиганда **4.11** (1) в присутствии катионов металлов различной природы, $C_L=2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Добавление катионов щелочноземельных металлов к раствору лиганда **4.11** вызывает гипсофлорные сдвиги в спектрах флуоресценции последнего, но не влияет существенным образом на значения квантовых выходов и времен жизни флуоресценции **4.11**. Добавление катионов Cu^{2+} , Hg^{2+} или H^+ приводит к уменьшению значений времен жизни. Интересно отметить, что фотофизические характеристики **4.11** существенным образом меняются при образовании смешанных комплексов типа $(\mathbf{4.11}) \cdot (\text{Mg}^{2+}) \cdot (\text{H}^+)$ (рисунок 4.25) и отличны от монокомплексов.

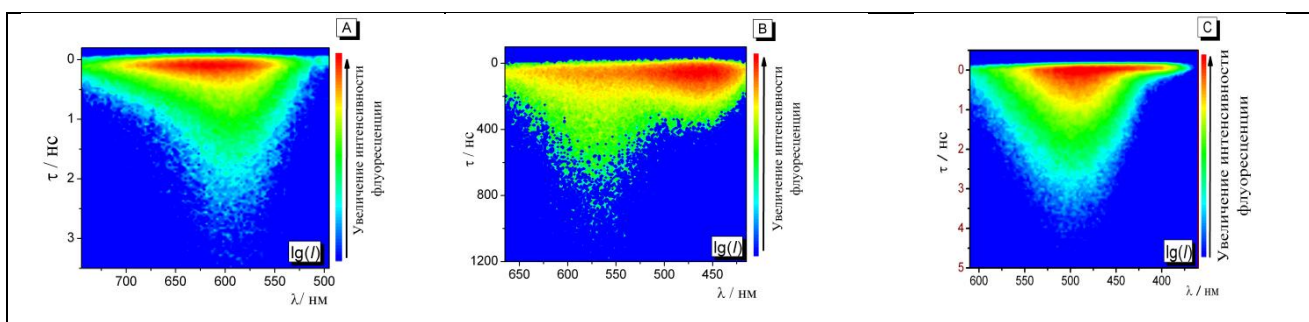


Рисунок 4.25. Карта временно и спектрально разрешенной флуоресценции свободного лиганда **4.11**, $\lambda_{\text{возб.}} = 410 \text{ нм}$ (А); комплекса $(\mathbf{4.11}) \cdot (\text{H}^+)$, $\lambda_{\text{возб.}} = 350 \text{ нм}$ (В) и смешанного комплекса $(\mathbf{4.11}) \cdot (\text{Mg}^{2+}) \cdot (\text{H}^+)$, $\lambda_{\text{возб.}} = 340 \text{ нм}$ (С) в растворе MeCN при $T=298 \text{ K}$.

Таблица 4.5. Спектральные характеристики и логарифмы констант устойчивости комплексов красителей **4.11** и **4.12** в MeCN при 293 K.

	$\epsilon_{\text{trans}} \times 10^{-4} /$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{погл макс}} /$ нм	$\lg K$	$\lambda_{\text{фл макс}} / \text{нм}$	$\phi_{\text{фл}} \times 10^{-2}$	Время жизни $\tau_{\text{фл}} / \text{пс}$
4.11	- 1.69	396 (пл), 480		608 (возб. 407нм) 644 (возб. 480нм)	1.8 1.7	37, 270, 900
$(\mathbf{4.11})_1 \cdot (\text{Mg}^{2+})_1$	0.98 1.67	361 (пл), 482	4.7 ± 0.1	631 (возб. 360нм) 638 (возб. 480нм)	1.1 1.6	37, 230, 900
$(\mathbf{4.11})_2 \cdot (\text{Ba}^{2+})_1$	1.58 3.48	367 (пл), 481	9.9 ± 0.2	613 (возб. 370нм) 644 (возб. 480нм)	1.4 1.7	37, 250, 990

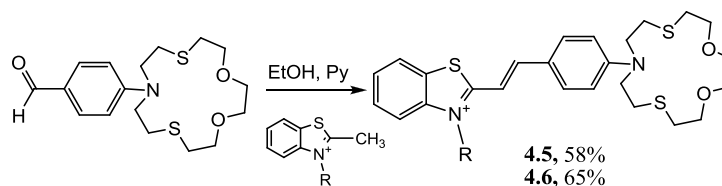
$(4.11)_1 \cdot (H^+)_1$	1.15 0.99	335 (пл), 428	5.2 ± 0.1	437 (возб. 335нм) 594 (возб. 420нм)	1.5	82, 200
$(4.11)_1 \cdot (Hg^{2+})_1$	- 1.12	361 (пл), 410	14.4 ± 0.2	611 (возб. 350нм) 598 (возб. 410нм)	1.4 1.8	22, 100, 400
$(4.11)_1 \cdot (Ag^+)_1$	- 1.53	396 (пл), 468	3.08 ± 0.03	611 (возб. 370нм) 628 (возб. 470нм)	1.4 1.8	-
4.12	2.29	472	-	602(возб.470нм)	0.37	29, 272
$(4.12)_1 \cdot (Mg^{2+})_1$	1.40 3.09	354 (пл), 470	3.2 ± 0.1	586 (возб. 350нм) 602 (возб. 470нм)	0.51 0.24	29, 192
$(4.12)_2 \cdot (Ba^{2+})_1$	2.79 6.55	357 (пл), 471	8.7 ± 0.1	592 (возб. 360нм) 602 (возб. 470нм)	0.34 0.40	29, 440, 1240
$(4.12)_1 \cdot (H^+)_1$	1.11 1.18	424 (пл), 377	4.51 ± 0.07	452 (возб. 370нм) 587 (возб. 450нм)	3.0 0.56	270, 1634
$(4.12)_1 \cdot (Hg^{2+})_1$	1.46	416	12.3 ± 0.3	580 (возб. 370нм) 588 (возб. 420нм)	0.58 0.63	293
$(4.12)_1 \cdot (Ag^+)_2$	2.03	432	8.2 ± 0.1	585 (возб. 370нм) 592 (возб. 440нм)	0.33 0.41	-

Таким образом, исследование бис(стирил)пиридиниевых красителей, содержащих краун-эфирные фрагменты различной природы показало, что оба стироловых фрагмента в молекуле обладают независимыми спектральными и комплексообразующими характеристиками. Данные соединения, являющиеся дитопными лигандами, могут быть использованы для анализа растворов, содержащих катионы различных металлов.

4.5. Особенности комплексообразования и фотохимических превращений моноэтиленовых производных фенилаза-дитиа-краун-эфира, содержащих бензотиазолиевый фрагмент.

Краун-содержащие стироловые красители **4.5** и **4.6** (см. схему 4.18) существуют в виде *E*-изомеров, что следует из данных спектроскопии ЯМР 1H (КССВ протонов винилового фрагмента $^3J_E = 15.2$ и 15.6 Гц соответственно).

Схема 4.18



Краунэфирные фрагменты красителей **4.5**, **4.6** и **4.1**, **4.2**, в основном определяющие их способность к комплексообразованию, одинаковы, однако различие гетероциклических фрагментов красителей может оказать дополнительное влияние на комплексообразующие свойства. В этом плане наибольших изменений в комплексообразующих свойствах можно ожидать от красителя **4.6**, имеющего бетаиновую структуру, поскольку отрицательно заряженная сульфогруппа является дополнительным местом координации катионов.

В электронном спектре поглощения красителя *E*-**4.5** в MeCN регистрируется интенсивная длинноволновая полоса поглощения с максимумом 523 нм (19120 см^{-1}) и коэффициентом экстинкции $\epsilon_{\text{max}} = 7.00 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ (рис. 4.26, кривая 1). Максимум ДПП в ЭСП бетаинового красителя *E*-**4.6** характеризуется $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ нм}$ (19010 см^{-1}) и $\epsilon_{\text{max}} = 6.41 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ (рис. 4.27, кривая 1).

В соединении *E*-**4.6** существует электростатическое взаимодействие отрицательно заряженной сульфонатной группы и положительно заряженного атома N гетероциклической части молекулы, что является причиной частичного нарушения сопряжения, вызывающего снижение коэффициента экстинкции по сравнению с красителем *E*-**4.5** и небольшое смещение максимума ДПП в область больших энергий. Добавление к соединению *E*-**4.6** катионов Mg^{2+} , которые взаимодействуют с сульфонатной группой красителя и снимают упомянутое электростатическое взаимодействие, приводит к небольшому bathochromному сдвигу ДПП (на 5 нм) и незначительному возрастанию оптической плотности ($\epsilon_{\text{max}} = 6.46 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$).

Добавление перхлоратов Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} к растворам *E*-**4.5** и *E*-**4.6** вызывает гипсохромные сдвиги ДПП вследствие образования комплексов по краун-эфирному фрагменту молекулы (рисунки 4.26 и 4.27, таблица 4.7). Как обычно, введение катиона металла в полость краун-эфирного фрагмента краунсодержащего стирилового красителя препятствует переносу электронной плотности от краун-эфира к гетероциклической части, что приводит к гипсохромным сдвигам ДПП, величина которого зависит от природы металла.

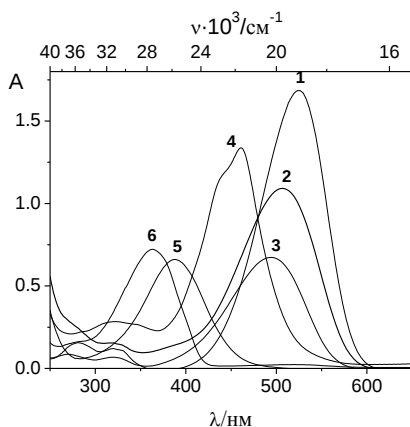


Рисунок 4.26. Спектры поглощения E–4.5 (1) с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ в присутствии $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 4.06 \cdot 10^{-2} \text{M}$) (2), AgClO_4 ($C = 2.58 \cdot 10^{-2} \text{M}$) (3), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 1.90 \cdot 10^{-4} \text{M}$) (4), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 2.75 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (5), HClO_4 ($C = 2.78 \cdot 10^{-3} \text{M}$) (6) в ацетонитриле при 293K.

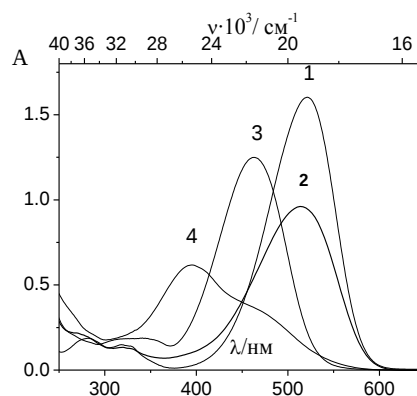
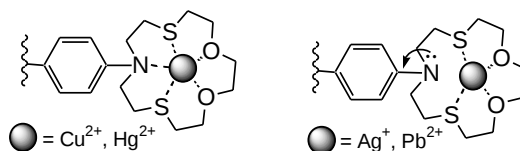


Рисунок 4.27. Спектры поглощения E–4.6 (1) с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ в присутствии $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 2.20 \cdot 10^{-2} \text{M}$) (2), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 1.16 \cdot 10^{-4} \text{M}$) (3), $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ($C = 2.75 \cdot 10^{-5} \text{M}$) (4) в ацетонитриле при 293K.

Так, в присутствии Pb^{2+} или Ag^+ обнаружены небольшие изменения положения максимума ДПП (на 6—26 нм), при добавлении же катионов Cu^{2+} или Hg^{2+} максимум ДПП смещается на 92—140 нм. Незначительные сдвиги ДПП при комплексообразовании с Ag^+ и Pb^{2+} могут быть следствием того, что катионы Ag^+ преимущественно координируются с атомами S, а катионы Pb^{2+} — с атомами O фрагмента азадитиакраун-эфира, что из-за небольшой конформационной перестройки молекул красителей приводит к незначительным спектральным сдвигам. По-видимому, участие атома N в комплексообразовании с Ag^+ и Pb^{2+} незначительно. Напротив, большие гипсохромные сдвиги ДПП при комплексообразовании с Cu^{2+} и Hg^{2+} указывают на участие атома N краун-эфирного фрагмента в координации с данными катионами (схема 4.19, рисунки 4.28, 4.29).

Схема 4.19



Расчет констант устойчивости комплексов E–4.5 и E–4.6 с катионами металлов проводили с использованием спектрофотометрического титрования и расчетной программы SpecFit/32. Полученные значения констант представлены в таблице 7. Прямое спектрофотометрическое определение констант устойчивости комплексов красителей E–21 и E–22 с катионами Hg^{2+} оказалось невозможным из-за их очень высоких значений.

Поэтому соответствующие константы устойчивости найдены с помощью титрования раствором лиганда-конкурента, для которого значение константы устойчивости комплекса с катионом Hg^{2+} было известно из литературных данных [287]. Комплекс красителя *E*–4.5 с Hg^{2+} титровали стироловым красителем, содержащим фрагмент бензодитиа-15-краун-5-эфира, а комплекс *E*–4.6 с Hg^{2+} — бензодитиа-18-краун-6-эфиром.

Таблица 4.7. Спектральные характеристики и константы устойчивости красителей *E*–4.5, *E*–4.6 и их комплексов с перхлоратами свинца, серебра, ртути, меди и хлорной кислотой в ацетонитриле при 293 К.

Комплекс	Ионная сила / моль·л ⁻¹	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$ (* $\Delta\lambda/\text{нм}$)	Логарифм константы устойчивости комплекса	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}/\text{нм}$ (* $\Delta\lambda^{\text{фл}}/\text{нм}$)	$\phi^{\text{фл}} \cdot 10^{-2}$	Время жизни $\tau^{\text{фл}}/\text{пс}$
<i>E</i> –4.5	-	523	-	601	2.6	72
<i>E</i> –4.5+ Pb^{2+}	0 - $8.29 \cdot 10^{-2}$	507 (16)	$\lg K_{11} = 1.78 \pm 0.01$	-	-	-
<i>E</i> –4.5+ Ag^+	0 - $4.46 \cdot 10^{-2}$	495 (28)	$\lg K_{11} = 2.63 \pm 0.01$	-	-	-
<i>E</i> –4.5+ Cu^{2+}	0 - $1.24 \cdot 10^{-3}$	438 (пл), 461 (62)	$\lg K_{11} = 5.50 \pm 0.10$	569(32)	-	96
<i>E</i> –4.5+ H^+	0 - $4.95 \cdot 10^{-3}$	363 (160)	$\lg K_{11} = 4.26 \pm 0.02$	-	-	-
<i>E</i> –4.5+ Hg^{2+}	0 - $1.58 \cdot 10^{-4}$	388 (135)	$\lg K_{11} = 14.8 \pm 0.10$	568(33)	1.2	65
<i>E</i> –4.6	-	521		601	6.3	160
<i>E</i> –4.6+ Pb^{2+}	0 - $4.87 \cdot 10^{-2}$	515 (6)	$\lg K_{21} = 11.82 \pm 0.17$ $\lg K_{31} = 18.16 \pm 0.26$ $\lg K_{11} = 5.81 \pm 0.12$ $\lg K_{12} = 7.49 \pm 0.12$	-	-	-
<i>E</i> –4.6+ Cu^{2+}	0 - $3.67 \cdot 10^{-4}$	463 (58)	$\lg K_{11} > 7$	568(33)	5.7	220
<i>E</i> –4.6+ Hg^{2+}	0 - $1.32 \cdot 10^{-4}$	391, 470(пл) (130)	$\lg K_{11} = 19.3 \pm 0.2$	574(27) ^a 582(19) ^b	2.9 6.9	24 310

* $\Delta\lambda = (\lambda_{\text{макс}})_{\text{L}} - (\lambda_{\text{макс}})_{\text{compl}}$. ^a $\lambda^{\text{возб.}} = 390 \text{ нм}$; ^b $\lambda^{\text{возб.}} = 470 \text{ нм}$

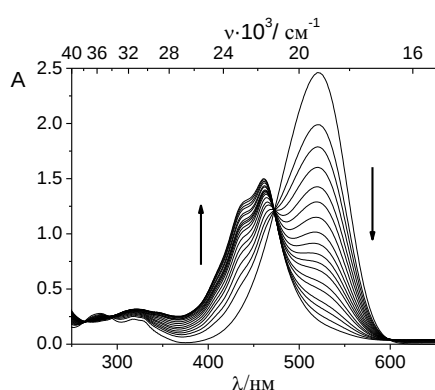


Рисунок 4.28. Спектрофотометрическое титрование *E*–4.5 перхлоратом меди (II) в ацетонитриле ($C_L = 3.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), добавки меди (II) $0 \leq x_{\text{M/L}} \leq 5.4$.

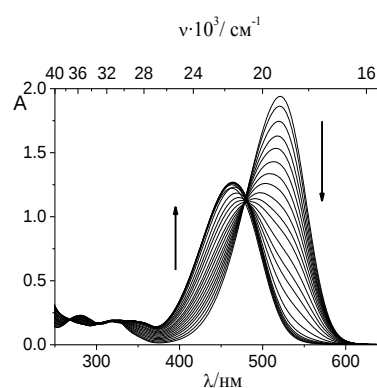


Рисунок 4.29. Спектрофотометрическое титрование *E*–4.6 перхлоратом меди (II) в ацетонитриле ($C_L = 3.0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), добавки меди (II) $0 \leq x_{\text{M/L}} \leq 3.8$.

Комплексообразование с катионами свинца(II).

Комплексообразование соединения *E*–4.5 с катионами Pb^{2+} характеризуется невысокой константой устойчивости и сопровождается небольшими спектральными изменениями (таблица 4.7). Зависимость спектра поглощения *E*–4.6 от концентрации катионов Pb^{2+} представлена на рисунке 4.30а. В отличие от соединения *E*–4.5 значительные спектральные изменения для соединения *E*–4.6 происходят уже при малых добавках катиона Pb^{2+} и носят совершенно иной характер. При $C_{\text{Pb}^{2+}}/C_{E-4.6}=0.5$ максимум сдвигается гипсохромно с одновременным возрастанием оптической плотности на длинноволновом краю спектра. При достижении высоких концентраций Pb^{2+} спектр поглощения становится близок по форме к спектру комплекса $[(E-4.5)_1(\text{Pb}^{2+})_1]$, однако сдвиг ДПП составляет всего 6 нм, тогда как сдвиг ДПП для $[(E-4.5)_1(\text{Pb}^{2+})_1]$ составляет 16 нм.

На рис.4.30, б представлена зависимость спектров флуоресценции *E*–4.6 от концентрации ионов Pb^{2+} . При увеличении концентрации катионов интенсивность полосы флуоресценции сначала снижается при неизменном положении максимума, а затем возрастает и максимум незначительно сдвигается в коротковолновую область. Ранее было показано, что похожее поведение бетаиновых красителей, содержащих фрагмент фенилаза-15-краун-5-эфира, наблюдалось в присутствии малых добавок катионов Ca^{2+} , что было объяснено агрегацией молекул красителей [288]. В данном случае снижение интенсивности полосы флуоресценции и падение квантового выхода *E*–4.6 при малых добавках катиона Pb^{2+} также являются характерными признаками агрегации *E*–5.6 в растворе.

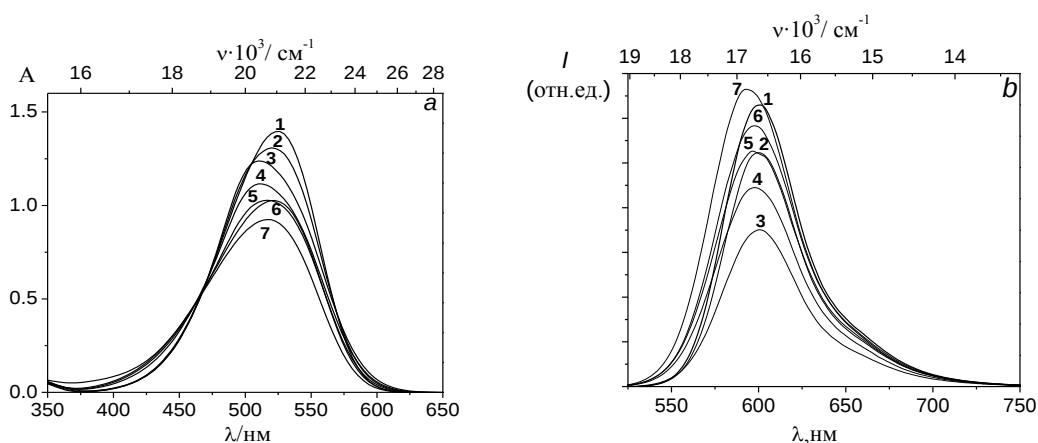


Рисунок 4.30. Зависимость спектров поглощения (а) и флуоресценции (б) *E*–4.6 от концентрации ионов Pb^{2+} : $C_{\text{Pb}^{2+}}/C_{E-5} = 0$ (1), 0.12 (2), 0.25 (3), 0.94 (4), 2.62 (5), 41 (6), 387 (7); MeCN, 293 K, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм.

Действительно, в молекуле бетаинового красителя имеются два возможных центра координации катионов Pb^{2+} — краун-эфирный фрагмент и сульфонатная группа. Как показали данные спектрофотометрического титрования на примере катионного красителя

E–4.5, константа устойчивости комплекса с катионами Pb^{2+} по фрагменту краун-эфира невелика. Поэтому сульфонатная группа может являться более предпочтительным местом связывания катионов Pb^{2+} , чем краун-эфирный фрагмент. Согласно результатам расчетов констант комплексообразования на основе данных спектрофотометрического титрования (таблица 4.8) при небольших концентрациях катионов Pb^{2+} возможно образование агрегатов, в которых реализуется координация двух или трех молекул бетаинового красителя с катионом Pb^{2+} , по-видимому, с участием сульфонатной группы. С ростом концентрации Pb^{2+} равновесие смещается в сторону комплексов, содержащих одну молекулу красителя. Взаимодействие катиона Pb^{2+} с сульфонатной группой в комплексе соединения *E*–4.6 подтверждается тем, что положение максимума полосы флуоресценции при малых добавках Pb^{2+} остается неизменным. При дальнейшем увеличении концентрации Pb^{2+} в растворе образуются комплексы, в которых ион Pb^{2+} связан с азатиакраун-эфирным фрагментом молекулы *E*–4.6, и положение максимума полосы флуоресценции смещается в коротковолновую область на 8 нм (схема 4.20).

Схема 4.20

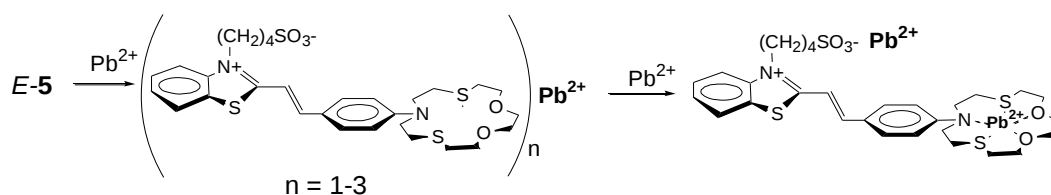


Таблица 4.8. Влияние концентрации перхлората свинца (II) на квантовые выходы флуоресценции (ϕ^{fl}) *E*–4.6 ($C = 2.27 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹) в MeCN при 293 К.

$C_{\text{Pb}^{2+}}$ / моль·л ⁻¹	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ / нм; ($\Delta\lambda^{\text{fl}}$ / нм)*	ϕ^{fl}
$2.80 \cdot 10^{-6}$	602 (-1)	0.054
$5.96 \cdot 10^{-6}$	602 (-1)	0.036
$1.19 \cdot 10^{-5}$	597 (4)	0.037
$2.15 \cdot 10^{-5}$	596 (5)	0.048
$5.95 \cdot 10^{-5}$	596 (5)	0.057
$1.88 \cdot 10^{-4}$	598 (3)	0.062
$0.93 \cdot 10^{-3}$	598 (3)	0.063
$0.88 \cdot 10^{-2}$	593 (8)	0.071

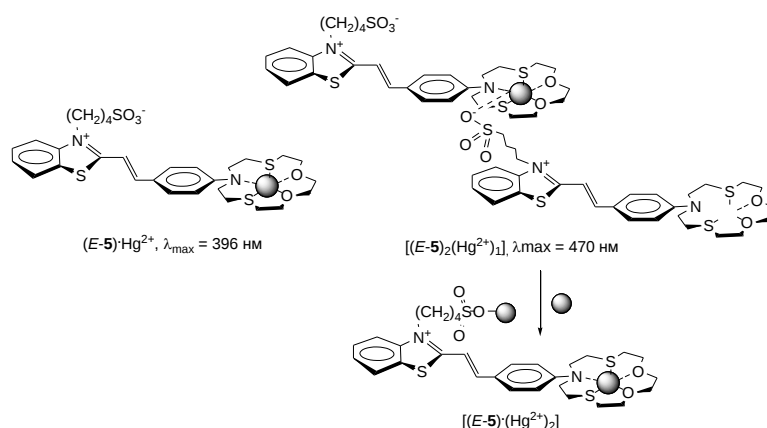
$$*\Delta\lambda^{\text{fl}} = (\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}})_{\text{L}} - (\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}})_{\text{compl.}}$$

Комплексообразование с катионами ртути(II).

В отличие от соединения *E*–4.5 при образовании комплекса *E*–4.6 с катионами Hg^{2+} наблюдалось появление полосы поглощения с максимумом при 396 нм и зарегистрировано

длинноволновое плечо при 470 нм, которое нельзя отнести к остаточному поглощению свободного лиганда. По-видимому, в растворе в равновесии находятся два типа комплексов: мономерный $[(E-4.6)_1(Hg^{2+})_1]$ и димерный $[(E-4.6)_2(Hg^{2+})_1]$ (схема 4.21). В димерном комплексе существует дополнительная координационная связь между катионом металла, находящимся в краун-эфирной полости одной молекулы красителя, и сульфонатной группой другой молекулы, что увеличивает стабильность комплекса (см. таблицу 4.7). Это дополнительное связывание приводит к нарушению координации между атомом N макроцикла и катионом Hg^{2+} . Спектр комплекса, в котором участие атома N незначительно, располагается в более длинноволновой области ($\lambda_1 = 470$ нм) по сравнению со спектром комплекса, в котором НЭП атома N участвует в образовании координационной связи с катионом Hg^{2+} ($\lambda_2 = 396$ нм). Существование димерных комплексов с участием катионов Hg^{2+} наблюдалось нами ранее [148] на примере стироловых красителей, содержащих бензотиакраун-эфирный фрагмент.

Схема 4.21



Подтверждением образования димерных комплексов служат данные масс-спектрометрии с ионизацией при электрораспылении. В одинаковых условиях анализа нам удалось определить, что ацетонитрильный раствор *E*–4.5 в присутствии Hg^{2+} состоит в основном из комплекса $[(E-4.5)_1(Hg^{2+})_1]$, в то время как раствор *E*–4.6 в присутствии Hg^{2+} — из смеси мономерного и димерного комплексов (таблица 4.9).

Таблица 4.9. Данные масс-спектрометрии (электроспрей) для комплексов красителей *E*–4.5, *E*–4.6 с перхлоратом ртути в MeCN.

Комплекс	m/z
<i>E</i> –4.5 + Hg^{2+}	407.8 [4.5 ₁ (Hg^{2+}) ₁]
<i>E</i> –4.6 + Hg^{2+}	923.0 [4.6 ₁ (Hg^{2+}) ₁ (ClO ₄ [–]) ₁], 753.0 [4.6 ₂ (Hg^{2+}) ₁ (CH ₃ CN) ₁ (H ₂ O) ₁], 723.0 [4.6 ₂ (Hg^{2+}) ₁], 441.9 [4.6 ₁ (Hg^{2+}) ₁ (CH ₃ CN) ₁ (H ₂ O) ₁], 411.8 [4.6 ₁ (Hg^{2+}) ₁]

Совокупность данных, полученных при анализе димерного комплекса методами спектроскопии ЯМР, позволяет предположить структуру образующегося димера (см. схему 4.21). Так, добавление перхлората ртути к обоим красителям *E*-4.5 и *E*-4.6 приводит к одинаковым изменениям в спектре: слабому сдвигу сигналов всех протонов соединений (рисунки 4.31 и 4.32). Сигналы протонов алифатической части молекул интерпретировать достаточно сложно вследствие значительного уширения. Наибольшие изменения в ароматической части демонстрируют сигналы протонов Н(17), Н(21) и Н(18), Н(20) ($\Delta\delta$ 0.74 и 0.28 м.д. соответственно), относящихся к бензольному кольцу во фрагменте фенилазидитиакраун-эфира, а также сигналы олефиновых протонов Н(22) и Н(23) с КССВ $^3J_{trans} = 15.9$ Гц ($\Delta\delta$ 0.43 и 0.15 м.д. соответственно).

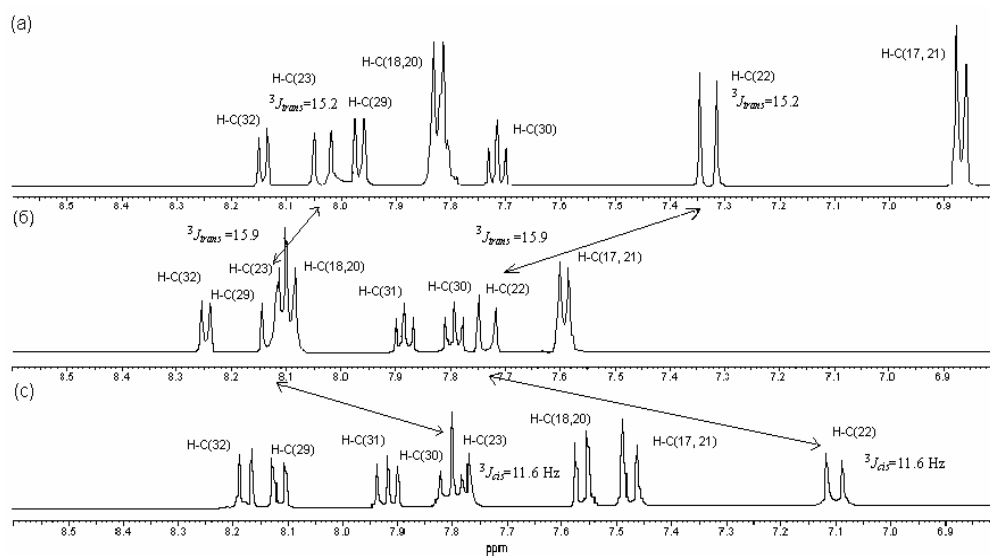


Рисунок 4.31. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) *E*-4.5 (а), $[(\text{E-4.5})_1(\text{Hg}^{2+})_1]$ (б) и $[(\text{Z-4.5})_1(\text{Hg}^{2+})_1]$ (с) в CD_3CN при 303 К; указаны значения КССВ (Гц).

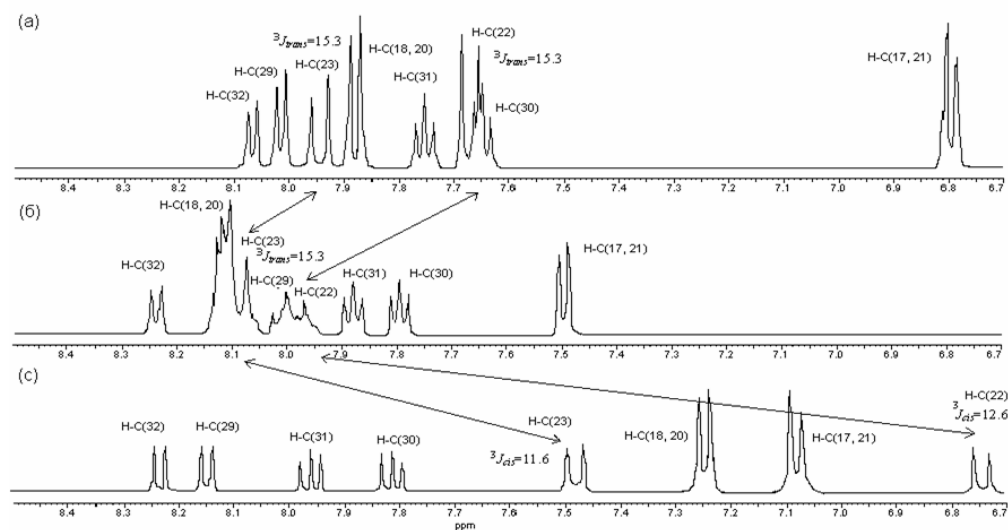
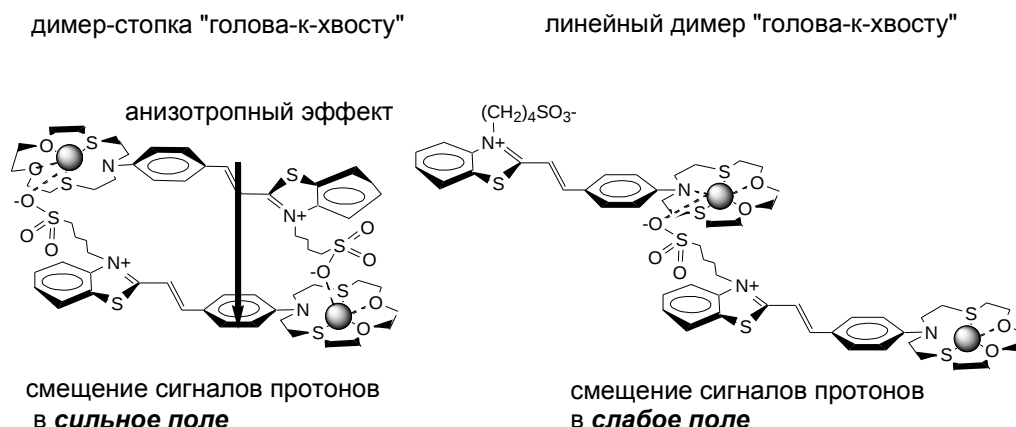


Рисунок 4.32. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) *E*-4.6 (а), $[(\text{E-4.6})(\text{Hg}^{2+})]$ (б) и $[(\text{Z-4.6})(\text{Hg}^{2+})]$ (с) в CD_3CN при 303 К; указаны значения КССВ (Гц).

Можно предположить, что димерный комплекс $[(E-4.6)_2(Hg^{2+})]$ имеет линейное строение (схема 4.22). При расположении молекул красителей друг над другом (димер-стопка) наблюдается анизотропный эффект, приводящий к существенным сдвигам сигналов протонов в сильные поля в спектрах ЯМР 1H [148]. В линейном димере эффект катиона металла будет аналогичен эффекту, наблюдаемому в комплексе катионного красителя $[(E-4.5)(Hg^{2+})]$.

Схема 4.22



Дополнительным доказательством существования димерного комплекса служат результаты эксперимента, при котором в раствор такого комплекса добавляли избыток катионов Hg^{2+} : наблюдалось исчезновение плеча ДПП при 470 нм. Избыток ртути приводит к разрушению димерного комплекса и образованию комплекса $[(E-4.6)(Hg^{2+})_2]$, в котором второй катион Hg^{2+} координируется с сульфонатной группой N-сульфоалкильного заместителя.

Флуоресценция.

Квантовые выходы флуоресценции и времена жизни возбужденного состояния красителей E-4.5, E-4.6 и их комплексов в ацетонитриле представлены в таблице 4.7.

Введение N-сульфобутильной группы в бензотиазолиевую часть молекулы лиганда сопровождается увеличением времени жизни возбужденного состояния.

При добавлении Hg^{2+} , Cu^{2+} к растворам E-4.5 и E-4.6 в MeCN происходит смещение спектров стационарной флуоресценции соответствующих лигандов в коротковолновую область. Установлено, что гипсохромный сдвиг в спектрах поглощения комплексов E-4.5, E-4.6 с Hg^{2+} , Cu^{2+} намного больше, чем в спектре испускания (таблица 4.7). Эти явления достаточно полно описаны в литературе [289, 290] и обусловлены декоординацией катионов металла от атома N краун-эфирного фрагмента в возбужденном состоянии. Для комплексов $[(E-4.5)(Cu^{2+})]$, $[(E-4.6)(Cu^{2+})]$ и $[(E-4.5)(Hg^{2+})]$, $[(E-4.6)(Hg^{2+})]$, $[(E-4.6)_2(Hg^{2+})]$

обнаружено тушение флуоресценции по отношению к исходному лиганду, что может быть обусловлено «эффектом тяжелого атома» [282].

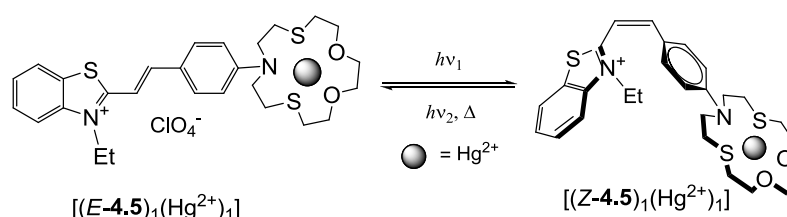
Времена жизни флуоресценции *E*-4.5 и *E*-4.6 существенно меняются при комплексообразовании, причем кривые затухания флуоресценции комплексов можно описать моноэкспоненциальными кинетическими уравнениями (за исключением комплекса *E*-4.6 с катионами Hg^{2+}). Кривую затухания флуоресценции в последнем комплексе удастся описать лишь двухэкспоненциальным кинетическим уравнением с временами жизни 94 пс для быстрой компоненты и 310 пс для медленной компоненты. Появление двух отдельных значений времени жизни может быть связано с одновременным возбуждением двух различных комплексов в основном состоянии. Однако спектр испускания комплексов красителя *E*-4.6 с катионами Hg^{2+} существенным образом зависит от длины волны возбуждения. Анализ кривых затухания флуоресценции комплексов *E*-4.6 с катионами Hg^{2+} при изменении длины волны возбуждающего света от 390 до 470 нм показал, что относительная амплитуда быстрой компоненты уменьшается при переходе от $\lambda = 390$ нм к $\lambda = 470$ нм, а относительная амплитуда медленной компоненты при этом возрастает. Появление долгоживущей компоненты может быть связано с образованием димерного комплекса. Возрастание времени жизни характерно также для комплекса *E*-4.6 с катионами Cu^{2+} . Ранее нами было отмечено [193], что димерные комплексы оснований стироловых красителей с катионами металлов имеют большие значения времени жизни возбужденного состояния по сравнению с мономерными комплексами. Кроме того, квантовый выход флуоресценции слабо меняется при образовании комплекса $[(E-4.6)_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})]$ (в отличие от комплекса $[(E-4.5)(\text{Hg}^{2+})]$). Это можно объяснить тем, что в образовании комплекса $[(E-4.6)_2 \cdot (\text{Hg}^{2+})]$ не принимает участие атом N краун-эфирного фрагмента и комплексообразование не оказывает существенного влияния на хромофорную систему.

Фотохимия.

Для большинства стироловых красителей при действии света характерно протекание обратимой фотохимической реакции *E*—*Z*-изомеризации. Спектральные изменения при облучении красителей *E*-4.5 и *E*-4.6 в MeCN светом с $\lambda = 546$ нм не наблюдались, что связано с образованием скрученных «твист»-состояний (вращение вокруг связи C—Ph) лигандов. Катион металла препятствует дезактивации возбужденного состояния красителя в комплексах $[(E-4.5)(\text{Hg}^{2+})]$, $[(E-4.6)(\text{Hg}^{2+})]$ и $[(E-4.6)_2(\text{Hg}^{2+})]$ через скрученное состояние, и значительный вклад в безызлучательную дезактивацию возбуждения вносит реакция *E*—*Z*-фотоизомеризации [282, 291]. Так, облучение ацетонитрильных растворов комплексов $[(E-4.5)(\text{Hg}^{2+})]$, $[(E-4.6)(\text{Hg}^{2+})]$ светом с $\lambda = 436$ нм, 365 нм, 546 нм приводит к

быстрым изменениям в спектрах поглощения вследствие обратимой реакции *E-Z*-фотоизомеризации (схема 4.23).

Схема 4.23



Спектр поглощения *Z*-изомера комплекса [(*Z*-4.5) (Hg²⁺)] вычислен из соответствующих спектров [(*E*-4.5)(Hg²⁺)] и спектров фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с длиной волны 405 и 313 нм.

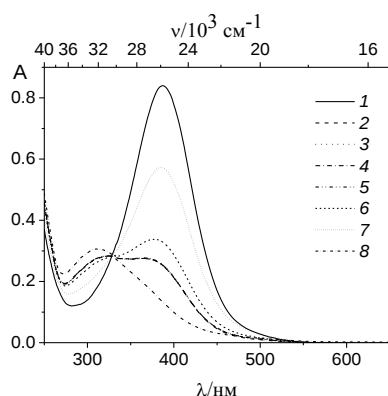


Рисунок 4.33. Спектры поглощения [(*E*-4.5)(Hg²⁺)] ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹) до (1) и после облучения светом с $\lambda = 436$ (2, 3), 405 (4, 5), 365 (6), 313 нм (7) в течение 2 (2, 4, 6, 7), 4 (3) и 10 мин (5), а также спектр [(*Z*-21)(Hg²⁺)], рассчитанный по методу Фишера (8).

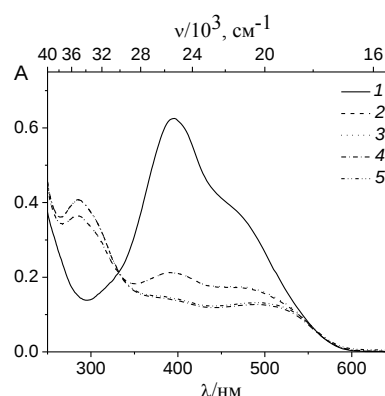


Рисунок 4.34. Спектры поглощения [(*E*-4.6)(Hg²⁺)] ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹) до (1) и после облучения светом с $\lambda = 436$ (2, 3) и 365 нм (4, 5) в течение 2 (2, 4) и 4 мин (3, 5).

Возможность координации катионов ртути по краун-эфирной и бензотиазольевой частям молекулы лиганда *E*-4.6 приводит к образованию комплекса с более «жесткой структурой» с меньшим числом вращательных степеней свободы, следствием этого является возрастание в десятки раз времени темновой релаксации в *E*-форму комплекса [(*Z*-4.6)₂(Hg²⁺)₂] по сравнению с комплексом [(*Z*-4.5)(Hg²⁺)]. Спектр поглощения *Z*-изомера комплексов [(*Z*-4.6)(Hg²⁺)], [(*Z*-4.6)₂(Hg²⁺)] рассчитать не удалось ввиду того, что метод Э. Фишера [161], используемый для расчета спектров поглощения *Z*-изомеров, применим только для двухкомпонентных систем. При облучении светом растворов комплексов красителей *E*-4.5 и *E*-4.6 с катионами Hg²⁺ происходит значительное изменение в положении сигналов протонов в спектре ¹H ЯМР. Сигналы олефиновых протонов H(22) и

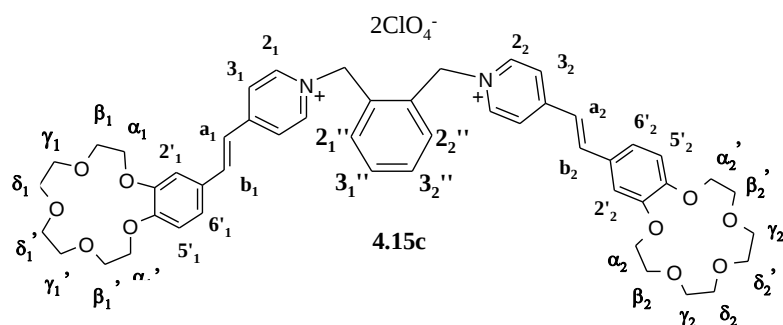
H(23) при δ 7.10 и 7.79 мд для комплекса [(Z-4.5)(Hg²⁺)], 6.74 и 7.47 мд для [(Z-4.6)(Hg²⁺)], являются дублетами с характерным для Z-изомера олефинов значением КССВ 11.6 и 12.6 Гц соответственно (рисунки. 4.33,4.34).

Таким образом, фотохромные лиганды E-4.5 и E-4.6 в ацетонитриле образуют комплексы с катионами тяжелых и переходных металлов, что сопровождается гипсохромным сдвигом ДПП, а также проявляют высокую селективность и значительный оптический отклик по отношению к катионам Hg²⁺. Продемонстрировано, что лиганд E-4.6, благодаря участию сульфонатной группы N-заместителя (спейсера), способен образовывать как мономерные, так и димерные комплексы с катионами Hg²⁺, отличающиеся по оптическим характеристикам и прочности. Обнаруженные закономерности могут оказаться полезными для разработки и усовершенствования уже существующих оптических сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов.

4.6. Строение, оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей с бензо-15-краун-5-содержащими стириловыми фрагментами, соединенными *орто*-, *мета*- или *пара*-ксилиленовым мостиком

4.6.1. Строение краунсодержащих бисстириловых красителей 4.15a,b,c,d

Как следует из величин констант спин-спинового взаимодействия ($J = 15.8\text{--}16.3$ Гц) для олефиновых протонов красители 4.15a,b,c,d имеют структуру E-изомеров. В спектрах ЯМР ¹H данных соединений наблюдается набор сигналов только одного краунсодержащего стирилового фрагмента (рисунок 4.35), что говорит о том, что полученные соединения имеют симметричную структуру.



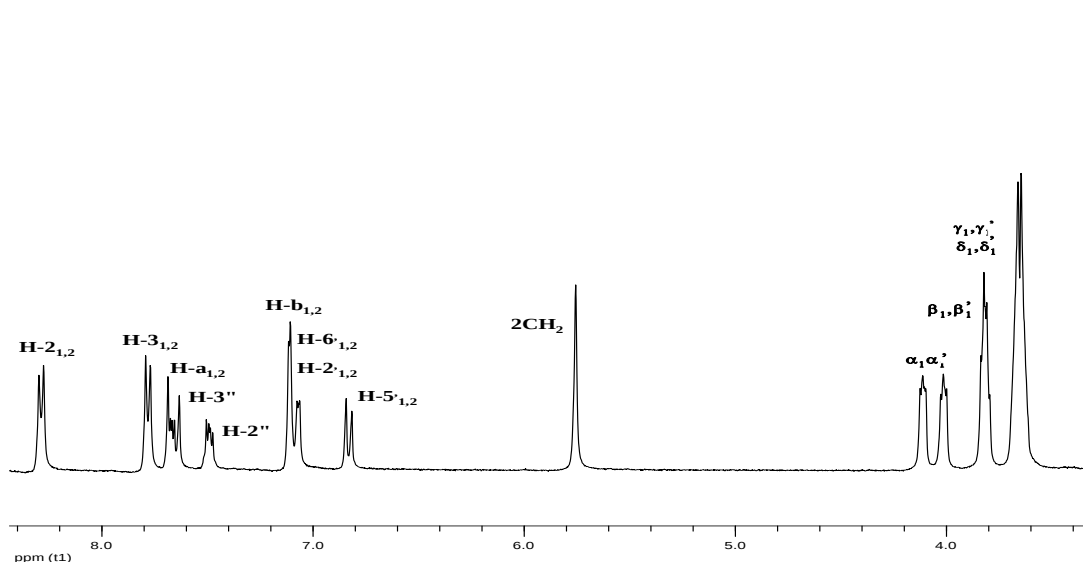


Рисунок 4.35. Спектр ЯМР ^1H бисстирилового красителя (**4.15c**) ($C_{4.15c} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в CD_3CN при $T = 293$ К.

На рисунке 4.36 приведены результаты оптимизации структур красителей **4.15a,b,c,d** выполненных с использованием программы Hyperchem, пакет MM2.

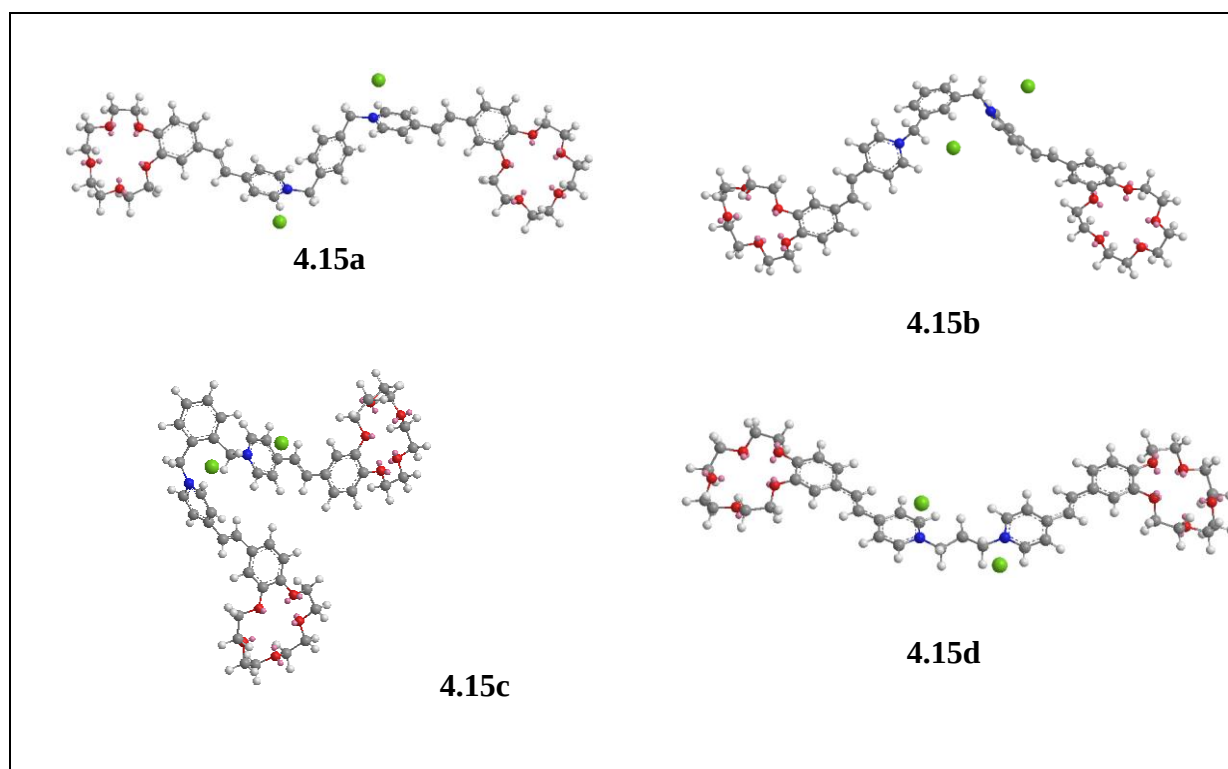


Рисунок 4.36. Структуры бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d**, рассчитанные с использованием программы Hyperchem, пакет MM2.

4.5.2. Оптические свойства бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d**.

Электронные спектры поглощения симметричных бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d**, содержащих остатки бензо-15-краун-5-эфира, характеризуются наличием

интенсивной длинноволновой полосы поглощения (ДПП) с максимумом при $\lambda = 408$ нм, обусловленной внутримолекулярным переносом заряда с донорной краун-эфирной части на акцепторный пиридиновый фрагмент (рисунки 4.37-4.39). То, что в спектрах поглощения соединений **4.15a,b,c,d** присутствует лишь одна ДПП с высоким коэффициентом экстинкции, также свидетельствует о симметричной структуре данных красителей. Хромофорные части молекул **4.15a,b,c,d** идентичны и не сопряжены друг с другом, тем не менее, максимумы ДПП **4.15a,b,c,d** сдвинуты bathochromно на 13 нм относительно максимума поглощения соответствующего монохромного аналога **4.2**, а интенсивность поглощения **4.15a,b,c,d** примерно в 2-2.5 раза выше интенсивности поглощения красителя **4.2**. Аналогичное спектральное поведение для родственных бисхромофорных красителей и их мономерных предшественников было описано ранее [292-294]. ДПП красителей **4.7** и **4.8**, в которых аналогичные хромофорные фрагменты являются заместителями в N-метилпиридиновом ядре, сдвинуты bathochromно на 6-12 нм по отношению к красителям **4.15a,b,c,d**, что свидетельствует о большем сопряжении хромофоров в **4.7** и **4.8**.

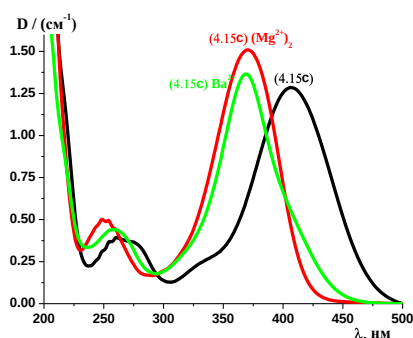


Рисунок 4.37. Спектры поглощения **4.15c** ($C_{4.15c} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его комплексов с $Mg(ClO_4)_2$ ($C_{Mg} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $Ba(ClO_4)_2$ ($C_{Ba} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ba} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); MeCN, $T = 293$ К.

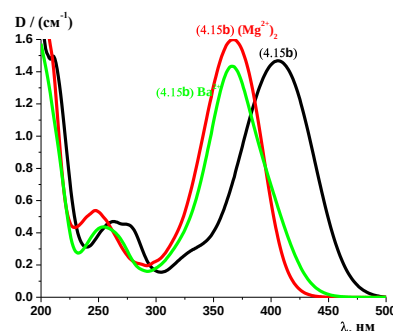


Рисунок 4.38. Спектры поглощения **4.15b** ($C_{4.15b} = 2.15 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его комплексов с $Mg(ClO_4)_2$ ($C_{Mg} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $Ba(ClO_4)_2$ ($C_{Ba} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ba} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); MeCN, $T = 293$ К.

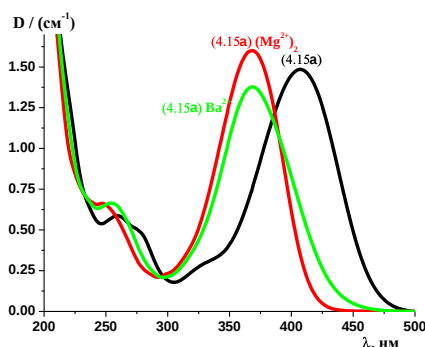
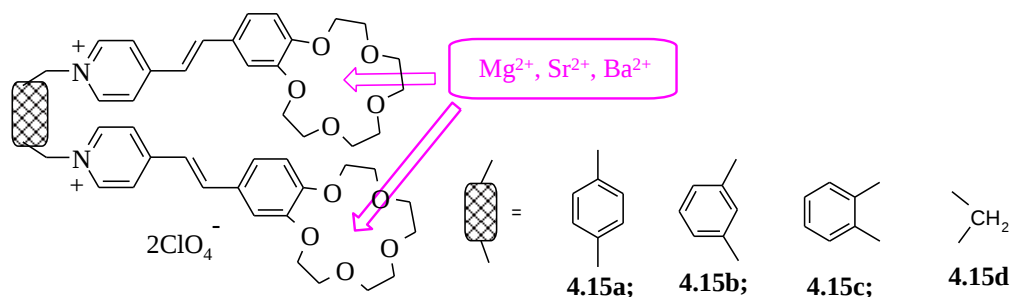


Рисунок 4.39. Спектры поглощения **4.15a** ($C_{4.15a} = 2.15 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его комплексов с $Mg(ClO_4)_2$ ($C_{Mg} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $Ba(ClO_4)_2$ ($C_{Ba} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ba} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); MeCN, $T = 293$ К.

4.5.3. Комплексообразование краунсодержащих бисстириловых красителей 4.15a,b,c,d с катионами щелочноземельных металлов.

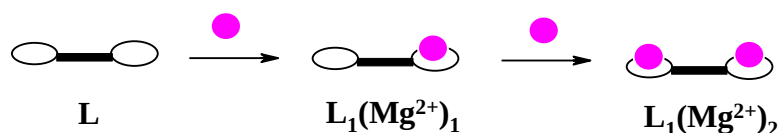
С использованием метода ИЭР, оптической и ЯМР спектроскопии было изучено комплексообразование бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d** с катионами магния, стронция и бария (схема 4.24).

Схема 4.24.



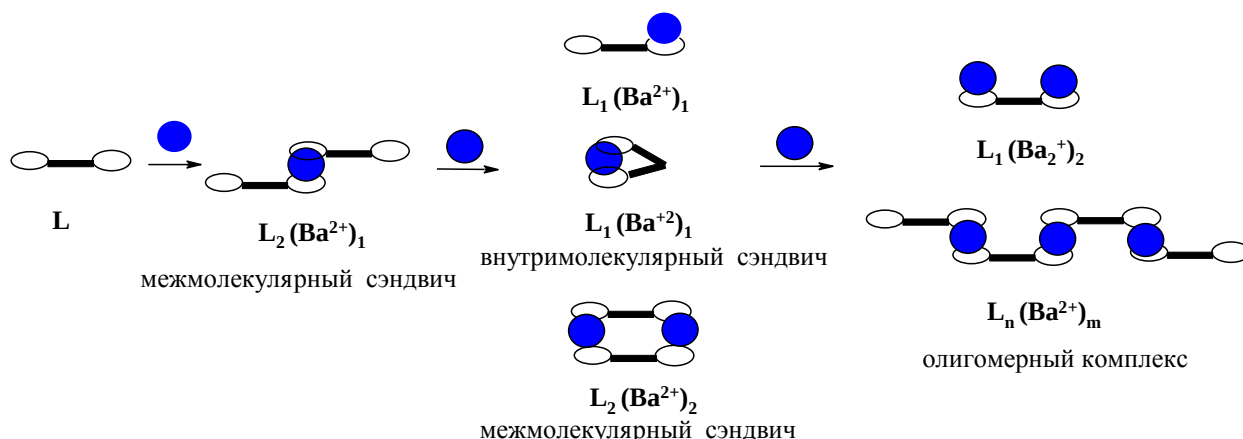
Благодаря наличию двух краунэфирных фрагментов бисстириловые красители при комплексообразовании с катионами металлов могут образовывать различные по составу и строению комплексы. Так, для красителей **4.15a,b,c,d** и перхлората магния возможно образование двух типов комплексов, $L(Mg^{2+})$ и $L(Mg^{2+})_2$, в результате координации катионов магния с фрагментом бензо-15-краун-5-эфира, размер полости которого идеально соответствует диаметру катиона магния (схема 4.25).

Схема 4.25.



Диаметр катиона бария существенно превышает размер полости бензо-15-краун-5-эфира, что благоприятствует образованию комплексов, в которых катион бария координируется с двумя краун-эфирными фрагментами. Поэтому в случае комплексообразования красителей **4.15a,b,c,d** с перхлоратом бария можно ожидать образование как комплексов типа сэндвич, инклюзивных комплексов, так и образование олигомерных комплексов переменного состава (схема 4.26).

Схема 4.26.



Исследование комплексообразования методами оптической спектроскопии.

При добавлении перхлоратов магния, стронция или бария в раствор красителей **4.15a,b,c,d** были обнаружены изменения в спектрах поглощения (рисунок 4.40), свидетельствующие об образовании комплексов с катионами металлов. В спектрах поглощения характерный гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения указывает на комплексообразование по краун-эфирному фрагменту.

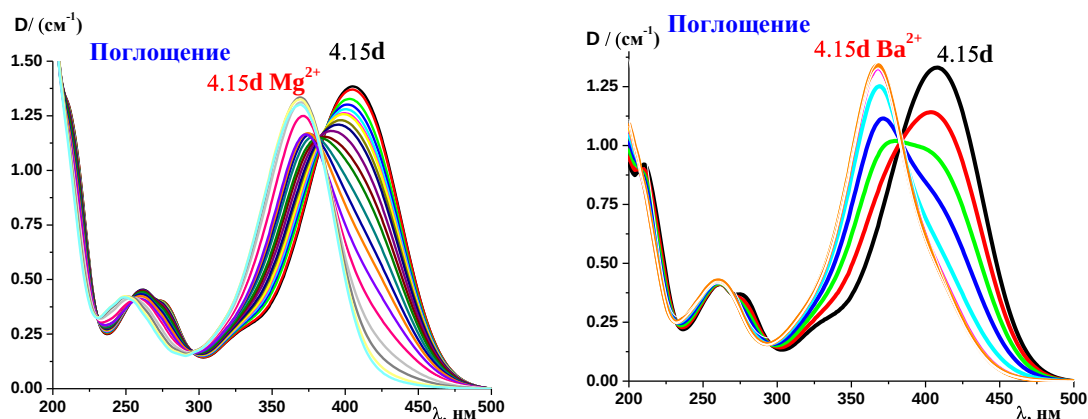


Рисунок 4.40. Спектры поглощения **4.15d** ($C_{4.15d} = 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и его комплексов с перхлоратом магния ($C_{Mg} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и перхлоратом бария ($C_{Ba} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в MeCN при $T = 293$ К.

Для определения констант устойчивости комплексов красителей с перхлоратами магния и бария использовался метод спектрофотометрического титрования. Данные представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10. Константы устойчивости комплексов **4.15a,b,c,d** с перхлоратами магния и бария; MeCN, $T = 293^\circ\text{K}$.

Соединение	$\lambda^{\text{полл}}$, (нм)	$\varepsilon \times 10^{-4}$, (л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)	lg K
4.15c	407	6.39(4.37)	-
4.15c ·Mg $^{2+}$	376	5.79(3.96)	lg $K_{11} = 5.44 \pm 0.09$

4.15c ·(Mg ²⁺) ₂	370	7.37(5.04)	lgK ₁₂ = 8.50±0.12
4.15c ·Ba ²⁺	370	6.31	lgK ₁₁ = 7.0±0.2
4.15c ·(Ba ²⁺) ₂	370	6.40	lgK ₁₂ = 10.9±0.3
4.15b	407	6.83	-
4.15b ·Mg ²⁺	391	5.81	lgK ₁₁ = 4.77±0.03
4.15b ·(Mg ²⁺) ₂	368	6.43	lgK ₁₂ = 8.25±0.12
4.15b ·Ba ²⁺	366	6.63	lgK ₁₁ = 7.50±0.17
4.15a	407	6.93	-
4.15a ·Mg ²⁺	382	5.74	lgK ₁₁ = 3.70±0.03
4.15a ·(Mg ²⁺) ₂	368	7.79	lgK ₁₂ = 7.30±0.09
(4.15a) ₂ ·(Ba ²⁺) ₂	368	12.7	lgK ₂₂ = 14.1±0.02
4.15a ·(Ba ²⁺) ₂	378	7.27	lgK ₁₂ = 7.33±0.06
4.15d	407	6.68	-
4.15d ·Mg ²⁺	376	5.58	lgK ₁₁ = 4.71±0.05
4.15d ·(Mg ²⁺) ₂	368	7.39	lgK ₁₂ = 8.08±0.08
4.15d ·Ba ²⁺	369	6.39	lgK ₁₁ = 6.5±0.15
(4.15d) ₂ ·Ba ²⁺	371	12.1	lgK ₂₁ = 12.8±0.2

Несмотря на то, что в красителях **4.15a,b,c,d** краун-эфирные части, ответственные за комплексообразование с катионами щелочноземельных металлов, одинаковы, найденные значения констант комплексообразования существенно различны. Это свидетельствует о том, что краун-эфирные фрагменты в красителях **4.15a,b,c,d** в зависимости от их пространственного расположения могут с той или иной степенью эффективности одновременно участвовать в комплексообразовании с катионами. Так, наименее прочный комплекс LMg²⁺ получен для красителя **4.15a** в котором краунсодержащие стироловые фрагменты находятся в пара-положении и поэтому пространственно наиболее удалены друг от друга. В комплексе **4.15c**·Mg²⁺ те же фрагменты находятся в орто-положении, максимально сближены друг с другом и могут одновременно участвовать в комплексообразовании, образуя наиболее прочный комплекс. Отметим, что для большего по размеру катиона бария наиболее выгодное расположение краун-эфирных фрагментов достигается в красителе **4.15b** с краунсодержащими фрагментами в мета-положении. Для красителя **4.15a** с краунсодержащими фрагментами в пара-положении с катионами бария был обнаружен комплекс сэндвичевого типа **(4.15a)**₂·(Ba²⁺)₂.

Исследование комплексообразования методами спектроскопии ЯМР.

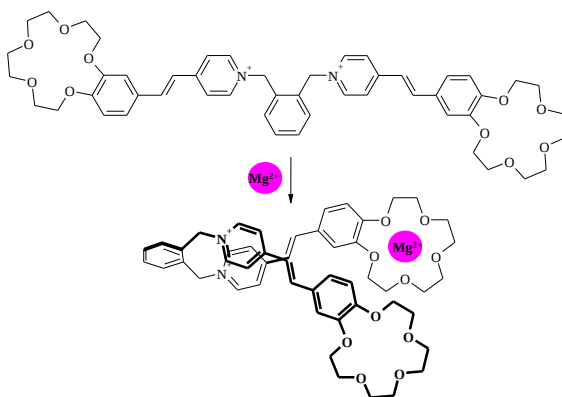
В спектрах ЯМР ^1H при комплексообразовании также наблюдаются значительные изменения положений сигналов всех протонов исходных красителей (рисунок 4.41). Добавление эквимольного количества соли Mg^{2+} к раствору красителя **4.15a** или **4.15d** в CD_3CN приводит к комплексообразованию по одному фрагменту краун-эфира. Этот процесс вызывает смещение сигналов протонов одного из двух стирильных фрагментов лиганда в слабое поле, характерное для процесса комплексообразования краун-соединений по типу «гость-хозяин». Происходит образование несимметричного комплекса, спектр ЯМР ^1H которого представляет собой суперпозицию спектров двух стирильных фрагментов – свободного, химические сдвиги протонов которого совпадают со сдвигами лиганда, а также закомплексованного, сигналы протонов которого сдвинуты в слабые поля. При увеличении концентрации перхлората Mg^{2+} наблюдается образование комплекса симметричной структуры. Оба стирильных фрагмента комплекса имеют одинаковое положение аналогичных сигналов протонов, сдвинутых в слабое поле по отношению к сигналам протонов свободного лиганда. Существенные изменения положения сигналов протонов ($\Delta\delta_{\text{H}}$) наблюдаются для метиленовых групп краун-эфирного цикла (до 0.44 м.д.), протонов бензольного цикла Н-2', Н-5' и Н-6' (0.14-0.41 м.д.) и протона этиленового фрагмента Н-б, чувствительного к изменению электронной плотности на находящемся в *пара*-положении атоме О. Это указывает на размещение катиона металла в полости краун-эфира и его прочную координацию атомами кислорода (схема 4.27).

Присутствие катионов Mg^{2+} в растворе лиганда **4.15b** в соотношении 1:1 вызывает в спектре ЯМР ^1H сильнополюсный сдвиг сигналов протонов ароматической части (рисунок 4.7b), при этом одновременно наблюдается образование небольшого количества комплекса состава 1:2 (один лиганд на два катиона металла). При увеличении в растворе концентрации перхлората Mg^{2+} количество образовавшегося комплекса состава 1:2 постепенно возрастает при одновременном уменьшении количества комплекса состава 1:1. В результате при достаточно высокой концентрации перхлората Mg^{2+} в растворе остается только комплекс состава один лиганд на два катиона металла (рисунок 4.7c).

Взаимодействие **4.15c** с катионами Mg^{2+} также вызывает сильнополюсный сдвиг сигналов протонов ароматической части в спектре ЯМР ^1H . Поскольку ароматическая часть молекулы не участвует в комплексообразовании, то изменения, наблюдаемые в ЯМР-спектрах, по-видимому, связаны с изменением взаимного расположения стирильных фрагментов. Возникновение сильнополюсных сдвигов свидетельствует о том, что стирильные фрагменты в результате конформационных изменений в молекуле, сопровождающей процесс комплексообразования, сближаются (схема 4.27). Близкое

расположение фрагментов приводит к появлению анизотропного эффекта в спектрах ЯМР ^1H .

Схема 4.27.



При взаимодействии **4.15c**, **4.15b** и **4.15d** с катионами Ba^{2+} при соотношении 1:1 в спектрах ЯМР ^1H наблюдается образование только одного набора сигналов протонов, что однозначно характеризует образование «сэндвичевого» комплекса состава 1:1 (рисунок 4.41d). Добавление к полученному раствору перхлората Ba^{2+} до соотношения 1:2 не приводит к видимым изменениям в спектрах. При значительном увеличении концентрации соли бария в спектрах ЯМР ^1H , записанных при комнатной температуре, наблюдаются сильно уширенные наборы сигналов, которые не удастся надежно интерпретировать. Этот факт может свидетельствовать об образовании олигомерных комплексов при высокой концентрации перхлората бария в растворе.

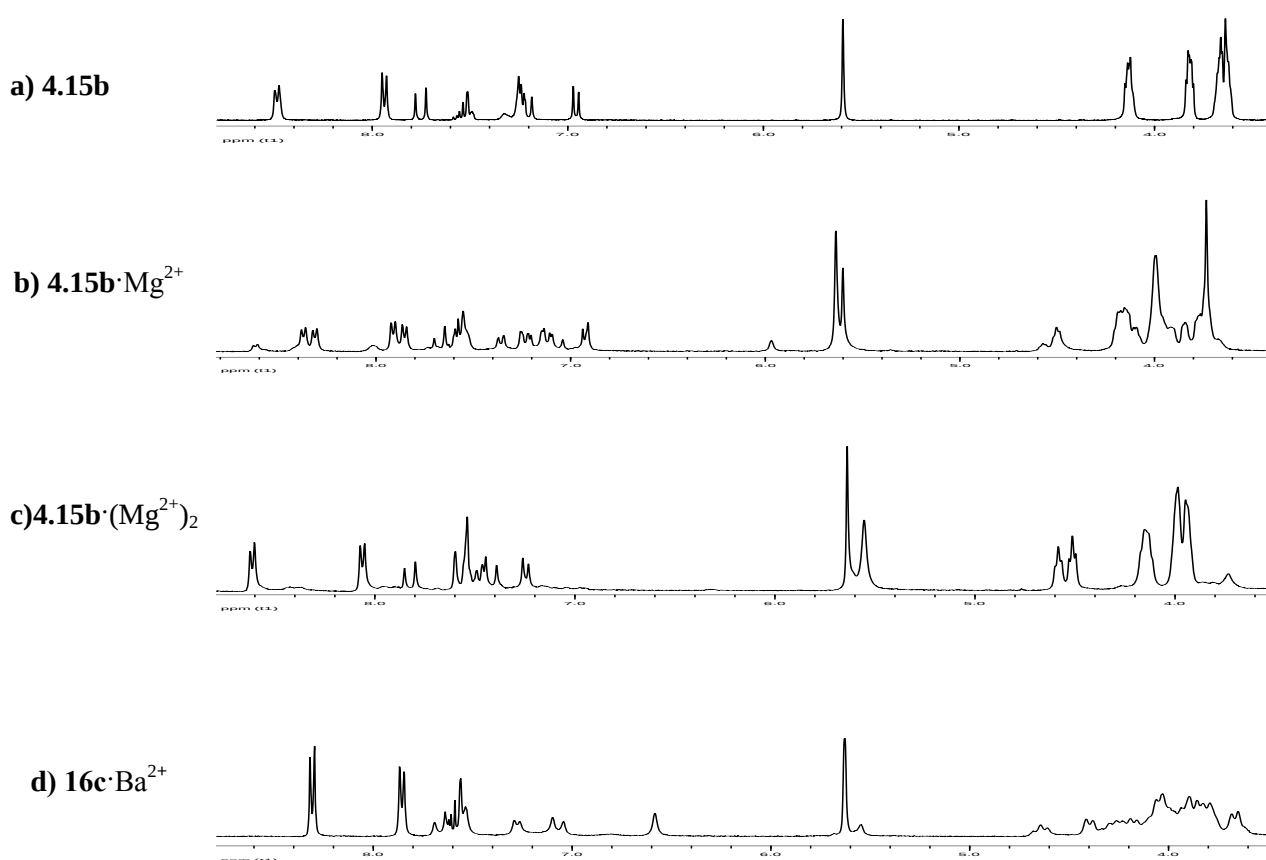


Рисунок 4.41. Спектр ЯМР ^1H исходного бисстирилового красителя **4.15b** ($C_{4.15d} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) - (a), его комплексов с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - (b, c) и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ - (d); CD_3CN , $T = 293 \text{ K}$.

Исследование комплексообразования методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением.

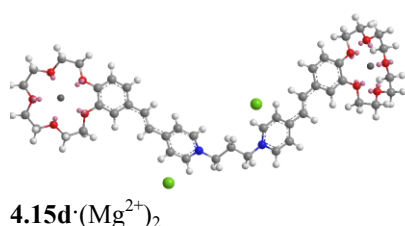
Для установления стехиометрии образующихся при взаимодействии красителей **4.15a,b,c,d** с солями металлов комплексов нами был использован метод ИЭР. Однако в спектрах были обнаружены лишь малоинтенсивные сигналы комплексов состава $(\text{L})_1 \cdot (\text{M}^{2+})_1$ и $(\text{L})_1 \cdot (\text{M}^{2+})_2$ (таблица 4.11). Сигналы более сложных по составу комплексов не

обнаружены. По-видимому, в условиях анализа происходит распад сложных многокомпонентных комплексов.

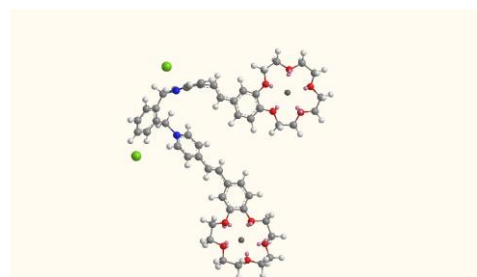
Таблица 4.11. Состав образующихся комплексов **4.15a,b,c,d** с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ по данным метода ИЭР; MeCN , $T = 293^\circ\text{K}$.

L	$\text{L} \cdot \text{Mg}^{2+}$ при соотношении $\text{L}:\text{M}^{2+}$		M/Z	$\text{L} \cdot \text{Ba}^{2+}$ при соотношении $\text{L}:\text{M}^{2+}$		M/Z
	1:1	1:5		1:1	1:5	
4.15d	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	504.2	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	560.1
	$[\mathbf{4.15d} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]$	$[\mathbf{4.15d} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	615.1	-	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1220.6
	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	$[\mathbf{4.15d} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1107.3			
	$[\mathbf{4.15d} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_5]^+$	$[\mathbf{4.15d} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_5]^+$	1330.8			
4.15c	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	535.2	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3]^{2+}$	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3]^{2+}$	474.3
	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1169.66	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	591.1
	-	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	646.2	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	760.1
	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_5]^+$	$[\mathbf{4.15c} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_5]^+$	1392.86	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	$[\mathbf{4.15c} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1282.3
4.15b	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1169.66	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	591.1
	-	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	535.2	$[\mathbf{4.15b} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	$[\mathbf{4.15b} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	760.1
	-	$[\mathbf{4.15b} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^{2+}$	646.2	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	$[\mathbf{4.15b} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1282.3
	-	$[\mathbf{4.15b} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_5]^+$	1392.86			
4.15a	$[\mathbf{4.15a} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_5]^-$	-	1365.4	$[\mathbf{4.15a} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	$[\mathbf{4.15a} \cdot \text{Ba}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	591.1
	-	$[\mathbf{4.15a} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_2]^{2+}$	535.2	-	$[\mathbf{4.15a} \cdot (\text{Ba}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3]^{2+}$	474.3
	-	$[\mathbf{4.15a} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot (\text{ClO}_4)_3]^+$	1169.66			
	-	$[\mathbf{4.15a} \cdot (\text{Mg}^{2+})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_7]^-$	1587.3			

Мы оптимизировали структуры комплексов соединений **4.15a,b,c,d** с катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} с использованием программы Nuperschem, пакет MM2. На рисунке 4.42 приведены полученные структуры комплексов с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Сравнение структур лигандов и их комплексов указывает на незначительные конформационные изменения в структуре молекулы, сопровождающие связывание катиона Mg^{2+} по краун-эфирному фрагменту. Для комплекса **4.15c** с Mg^{2+} расчетные данные показывают, что оптимальную структуру будет иметь комплекс, имеющий сближенное расположение стириловых фрагментов. При таком расположении возможно проявление анизотропного влияния хромофорных фрагментов друг на друга, что полностью подтверждают данные, полученные с использованием ЯМР-спектроскопии.



4.15d· $(\text{Mg}^{2+})_2$



4.15c· $(\text{Mg}^{2+})_2$



4.15b·(Mg²⁺)₂

4.15a·(Mg²⁺)₂

Рисунок 4.42. Оптимизированные структуры комплексов бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d** с катионами Mg²⁺ состава 1:2, программа Hyperchem, MM2.

На рисунке 4.43 приведены оптимизированные структуры комплексов бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d** с перхлоратом Ba²⁺. Наиболее вероятной структурой комплексов **4.15b,c,d** с Ba²⁺ является внутримолекулярный сэндвичевый комплекс состава 1:1 - L·Ba²⁺, в то время как в случае **4.15a** – межмолекулярный сэндвич состава 2:2 - L₂·(Ba²⁺)₂. Как видно из приведенных данных, образующиеся внутримолекулярные сэндвичевые комплексы красителей с Ba²⁺ имеют структуры, в которых процессы вращения или перемещения фрагментов, происходящие при *E,Z*-фотоизомеризации, затруднены. Два стириловых фрагмента молекулы лиганда в таких комплексах оказываются сближены друг с другом.

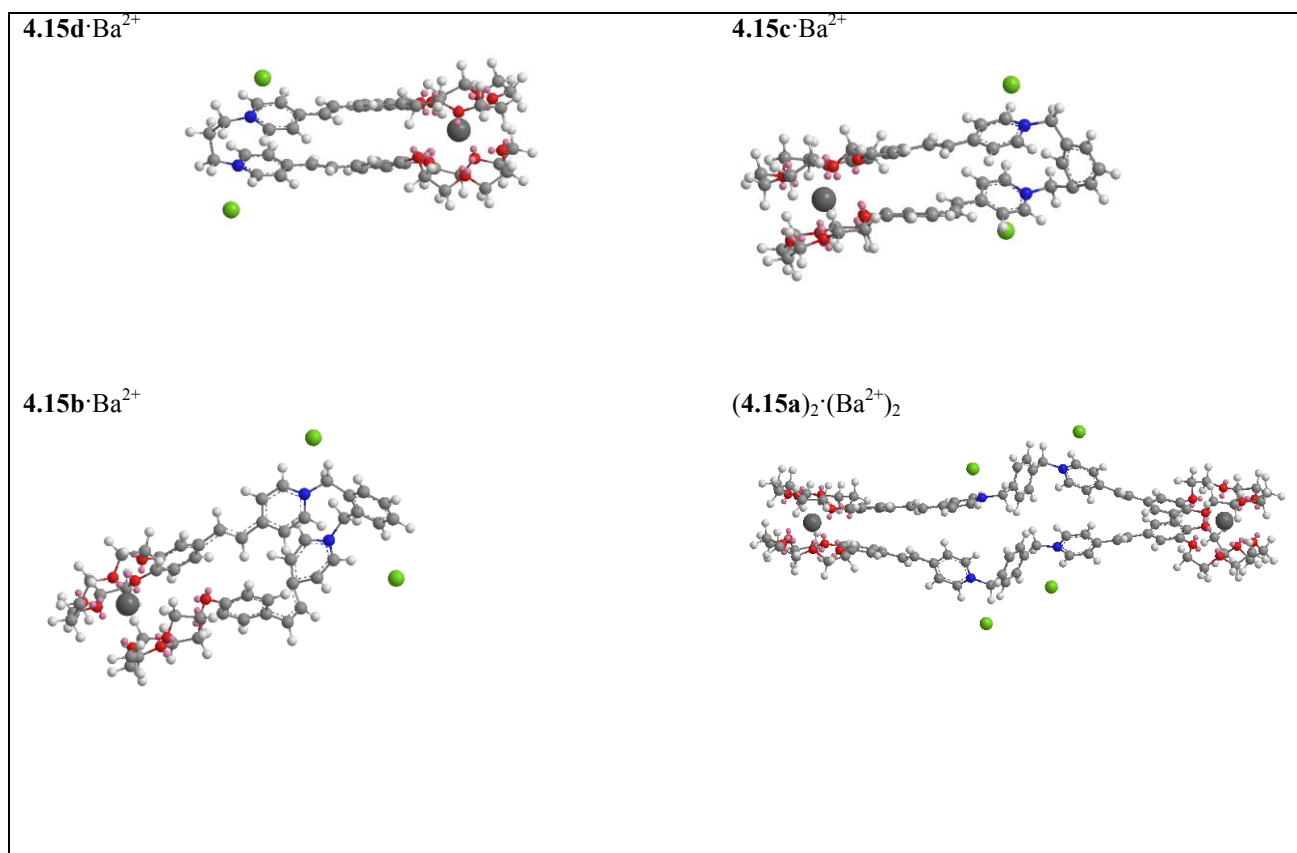


Рисунок 4.43. Оптимизированные структуры комплексов бисстириловых красителей **4.15a,b,c,d** с катионами Ba²⁺, программа Hyperchem, MM2.

4.6. Оптические свойства и комплексообразование бисстириловых красителей с азадитиа-15-краун-5-содержащими стириловыми фрагментами, соединенными *орто*-, *мета*- или *пара*-ксилиленовым мостиком

4.6.1. Оптические свойства бисстириловых красителей 4.16a,b,c.

Электронные спектры поглощения симметричных бисстириловых красителей **4.16a-c**, содержащих фрагменты азадитиа-15-краун-5-эфира, характеризуются наличием интенсивной длинноволновой полосы поглощения (ДПП) в области 490 нм, обусловленной внутримолекулярным переносом заряда с донорной краун-эфирной части на акцепторный пиридиновый фрагмент (рисунок 4.44 а). Поскольку хромофорные части молекул **4.16a-c** идентичны и не сопряжены друг с другом, можно предположить, что максимумы ДПП бисхромофорных красителей будут соответствовать длине волны поглощения соответствующего монокхромофорного аналога **4.3**. Однако максимумы ДПП **4.16a-c** сдвинуты bathochromно относительно максимума поглощения **4.3**, а интенсивность поглощения **4.16a-c** примерно в 2.5 раза выше интенсивности поглощения **4.3**. Аналогичное спектральное поведение для родственных бисхромофорных красителей и их мономерных предшественников было описано ранее [295-297]. Так, исследование рядов бисстириловых красителей с варьированием длины мостиковой группы от 1 до 10 атомов углерода показало, что bathochromный сдвиг полосы поглощения димера по отношению к поглощению мономера уменьшается по мере увеличения длины мостика. Для бисхромофорных красителей с длинной мостиковой группой (более 5 атомов углерода) bathochromный сдвиг пренебрежимо мал, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между хромофорами. Авторы предположили, что близкое расположение двух акцепторных пиридиновых ядер при небольшой длине мостика приводит к усилению акцепторных свойств гетероциклического фрагмента, входящего в состав хромофора, поглощающего свет. В результате процесс переноса заряда в рассматриваемом хромофоре облегчается, что проявляется в понижении энергии данного электронного перехода (bathochromный сдвиг) и повышении его вероятности (увеличение интегральной интенсивности поглощения в пересчете на один хромофор). По аналогии с литературными данными, небольшие вариации в положении максимумов поглощения красителей **4.16a-c** можно объяснить изменением пространственной ориентации хромофоров в зависимости от структуры ксилиленового мостика.

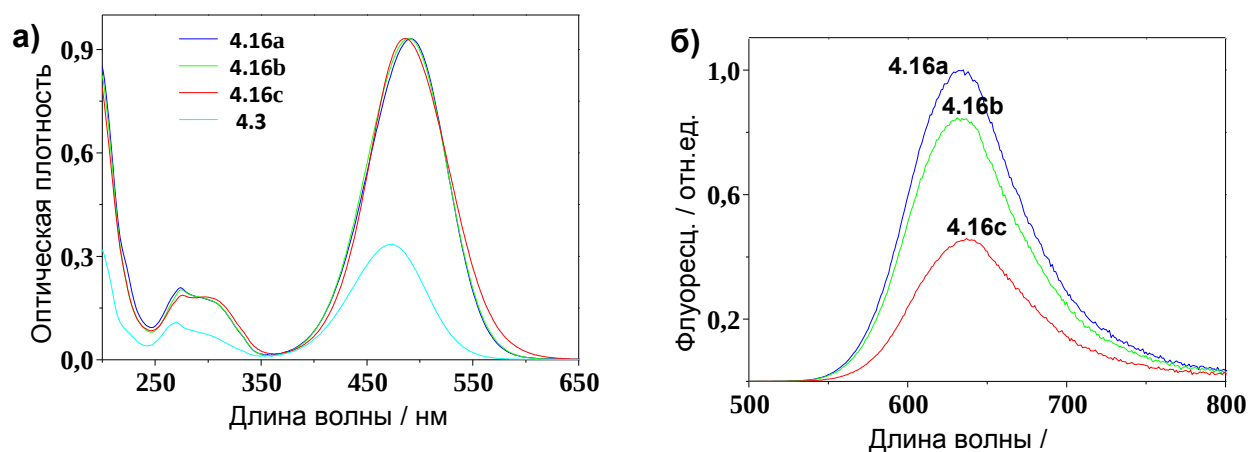


Рисунок 4.44. (а) Спектры поглощения бисстириловых красителей **4.16a**: синий, **4.16b**: зеленый, **4.16c**: красный; и их моностирилового аналога **4.3**: голубой; в ацетонитриле при 20°C (во всех случаях $C = 10^{-5}$ М); (б) Спектры флуоресценции бисстириловых красителей **4.16a-с** в ацетонитриле при 20°C (во всех случаях $C = 10^{-5}$ М).

Спектры флуоресценции симметричных бисстириловых красителей **4.16a-с** в ацетонитриле представлены на рисунке 4.44 б. Как видно, максимумы флуоресценции расположены в области 630 нм, уменьшение квантовых выходов флуоресценции наблюдается в порядке **4.16a** > **4.16b** > **4.16c**. Возможной причиной варьирования квантовых выходов флуоресценции может являться активация безызлучательных путей релаксации в результате взаимодействия возбужденного хромофора с заряженным пиридиновым ядром соседнего хромофора. Очевидно, что данное взаимодействие зависит от расстояния и должно быть наиболее выражено в случае *орто*-изомера **4.16c**, что согласуется с экспериментальными данными.

4.6.2. Исследование комплексообразования методами оптической спектроскопии.

Связывание катионов металлов по краун-эфирным фрагментам красителей **4.16a-с** приводит к гипсохромному сдвигу в спектрах поглощения и флуоресценции за счет взаимодействия катиона с неподеленной электронной парой краун-эфирного атома азота, вовлеченного в хромофорную систему. Величина гипсохромного сдвига зависит от природы катиона металла. Основываясь на литературных данных о сродстве азадитиакраун-эфира к катионам переходных металлов [298], мы оценили оптический отклик на примере соединения **4.16a** в присутствии перхлоратов семи металлов (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}). Оказалось, что краситель **4.16a** дает селективный отклик при добавлении Ag^+ , Hg^{2+} и Cu^{2+} (рисунок 4.45), поэтому дальнейшие исследования комплексообразования **4.16a-с** проводились с данными катионами.

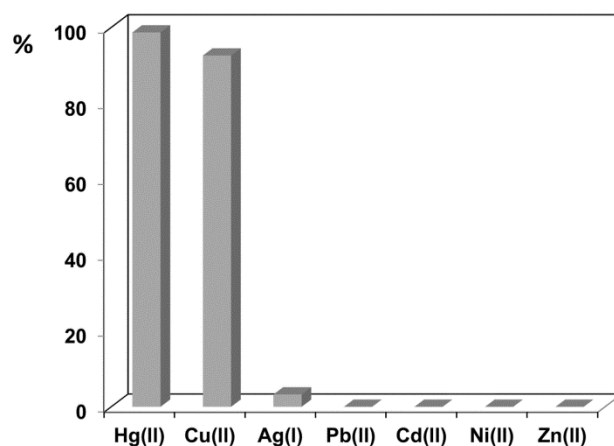


Рисунок 4.45. Изменение интенсивности поглощения (в %) раствора **4.16a** в ацетонитриле при добавлении 10 экв. перхлоратов соответствующих металлов ($\lambda = 490$ нм, $C_{4.16a} = 10^{-5}$ М).

Следует отметить, что присутствие перхлората меди (II) вызывало специфические изменения в спектрах поглощения исследуемых красителей **4.16a-с**. Так, добавление ионов Cu^{2+} к раствору **4.16a** приводило к исчезновению ДПП с $\lambda_{\text{max}} = 491$ нм и появлению новой интенсивной структурированной полосы при 438 нм, а также широкой малоинтенсивной полосы в области 650-850 нм (рисунок 4.46).

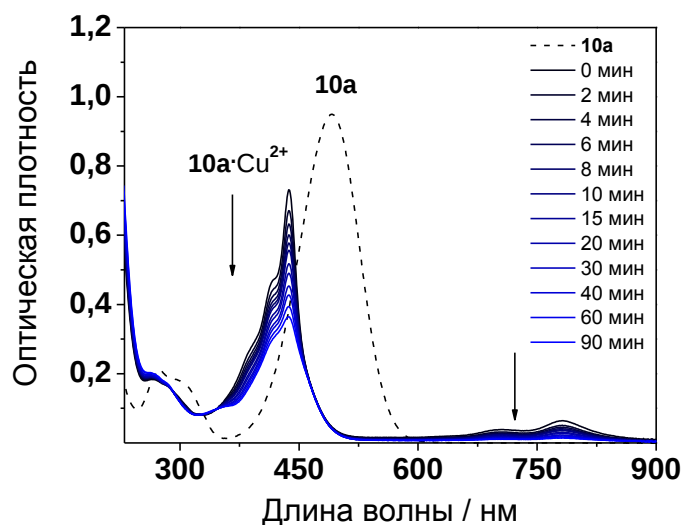


Рисунок 4.46. Спектр поглощения **4.16a** ($C = 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (пунктирная линия) и спектральные изменения, зафиксированные после добавления 10 экв. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ через 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90 мин (от черного к синему).

Согласно литературным данным, новая полоса при 438 нм относится к переходам $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, тогда как полоса при 650-850 нм соответствует переходам $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ и/или $d-d^*$ переходам катиона Cu^{2+} [299]. Наличие электронных переходов сера- Cu^{2+} обеспечивает возможность восстановления меди (II) до меди (I) в комплексах тиоэфиров. Так, после образования комплексов с Cu^{2+} в спектрах поглощения красителей **4.16a-с** происходили медленные изменения, наиболее вероятно связанные с восстановлением Cu^{2+}

до Cu^+ (рисунок 4.46). Аналогичные внутрикомплексные окислительно-восстановительные реакции были описаны ранее для синих медьсодержащих белков [300], а также для структурно похожих стироловых красителей, модифицированных фрагментами азадитиакраун-эфира [159, 237]. С учетом вышеупомянутых процессов определение констант устойчивости комплексов **4.16a-c** с катионом Cu^{2+} оказалось невозможным.

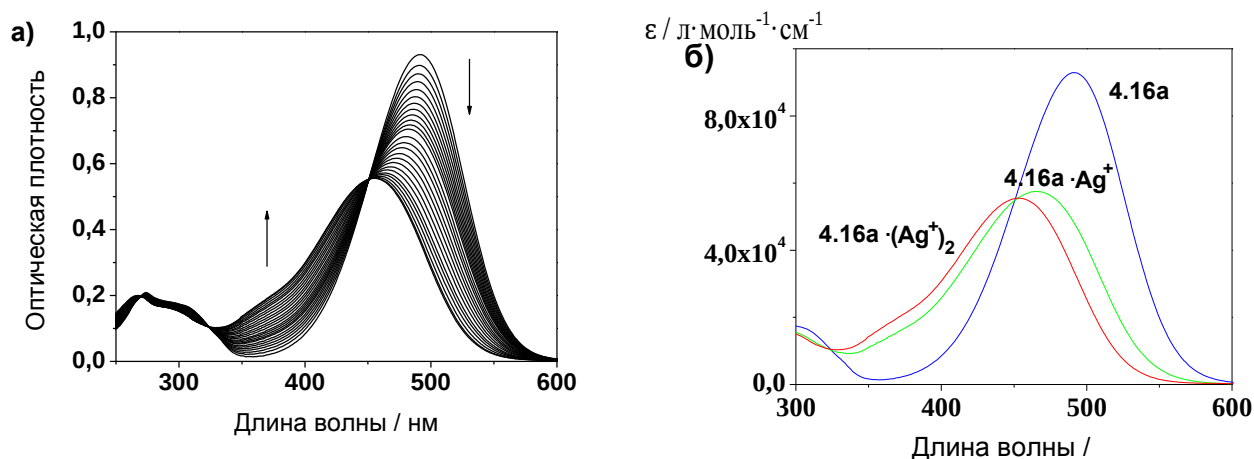


Рисунок 4.47. (а) Спектрофотометрическое титрование красителя **4.16a** раствором AgClO_4 ($C_{\text{Ag}^+}/C_{\text{lig}} = 0\text{--}1328$) и (б) спектры поглощения его моно- и биметаллических комплексов с Ag^+ в ацетонитриле при 20°C .

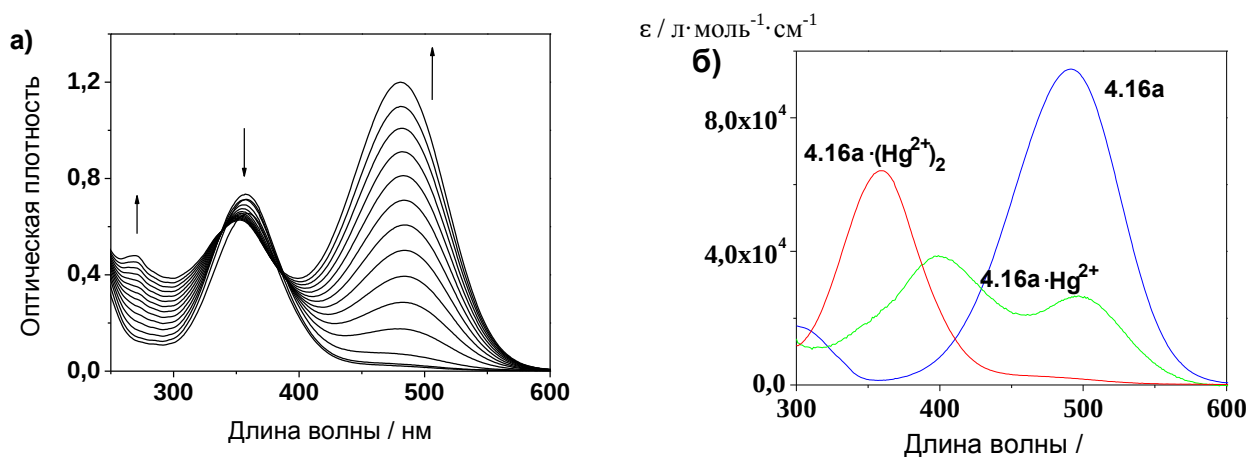


Рисунок 4.48. (а) Конкурентное спектрофотометрическое титрование смеси красителя **4.16a** и 2.3 экв. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ раствором лиганда-конкурента **4.3** ($C_{\text{comp.lig.}}/C_{\text{lig.}} = 0\text{--}3.4$) и (б) спектры поглощения его моно- и биметаллических комплексов с Hg^{2+} в ацетонитриле при 20°C .

Комплексообразование **4.16a-c** с AgClO_4 и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле было исследовано с помощью спектрофотометрического титрования. В случае комплексов с серебром (I) использовался метод прямого спектрофотометрического титрования. Для нахождения значений констант устойчивости комплексов со ртутью (II) применялось

конкурентное титрование, поскольку значения $\lg K$ оказались слишком велики ($\lg K > 7$) для того, чтобы их можно было определить методом прямого спектрофотометрического титрования. В качестве лиганда-конкурента было выбрано соединение **4.3** (L_c), для которого известна константа устойчивости комплекса с Hg^{2+} ($\lg K_c = 16.5$) [159]. Полученные данные обрабатывались с помощью программы SpecFit/32, предназначенной для расчета констант равновесия по спектральным данным. Поскольку в молекулах **4.16a-c** присутствуют два центра координации, возможно образование комплексов со стехиометрическим соотношением металл/лиганд 1:1 и 2:1. Изменение спектров поглощения в процессе титрования, а также спектры поглощения комплексов с Ag^+ и Hg^{2+} представлены на рисунках 4.47 и 4.48 на примере красителя **4.16a**.

Таблица 4.12. Оптические характеристики и константы устойчивости **4.16a-c** и их комплексов в ацетонитриле при 293 К.

Соединение	$\varepsilon_{trans} \times 10^4, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{полг}}, \text{ нм}$	$\lg K_S$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{ нм}$	$\phi^{фл} \times 10^2$
4.16a	9.31	491		633	2.2
4.16a · Ag^+		—	2.79 ± 0.01	—	—
4.16a · (Ag^+) ₂		455	5.30 ± 0.03	609	12.0
4.16a · Hg^{2+}		—	16.0 ± 0.2	—	—
4.16a · (Hg^{2+}) ₂		359	32.4 ± 0.2	579	9.8
4.16b	9.32	489		633	1.9
4.16b · Ag^+		—	3.29 ± 0.03	—	—
4.16b · (Ag^+) ₂		454	5.82 ± 0.06	610	10.0
4.16b · Hg^{2+}		—	16.4 ± 0.1	—	—
4.16b (Hg^{2+}) ₂		358	32.4 ± 0.2	579	9.4
4.16c	9.32	486		637	1.1
4.16c · Ag^+		—	3.23 ± 0.01	—	—
4.16c · (Ag^+) ₂		457	5.47 ± 0.04	613	6.6
4.16c · Hg^{2+}		—	16.35 ± 0.1	—	—
4.16c (Hg^{2+}) ₂		362	31.5 ± 0.2	582	9.1
4.3	3.48	474		618	3.0
4.3 · Ag^+		440	3.91 ± 0.02	598	17.0
4.3 · Hg^{2+}		350	16.5 ± 0.1	567	9.0

4.6.3. Исследование комплексообразования на твердой поверхности.

С точки зрения практического применения важно, чтобы сенсорные молекулы могли давать аналитический отклик не только в растворах, но и на твердых носителях. В связи с

этим нами были оценено комплексообразование красителей **4.16a-c** на поверхности силикагеля.

Адсорбция моно- и бис(стирил)-пиридиниевых красителей на силикагеле была подробно изучена Б.К. Мишрой с коллегами [301]. Авторы показали, что такой тип красителей обладает высоким сродством к поверхности силикагеля за счет заряженных гетероциклических фрагментов. Так, пиридиниевое ядро, обладающее плоской структурой с делокализованным положительным зарядом, служит "якорем", который закрепляет молекулу красителя параллельно твердой поверхности. На основе приведенных литературных данных мы предположили, что соединения **4.16a-c** будут прочно удерживаться на поверхности силикагеля за счет заряженных остатков, тогда как краун-эфирные фрагменты останутся доступными для взаимодействия с катионами металлов. Для проверки нашего предположения на силикагель были нанесены растворы красителей **4.16a-c** в ацетонитриле. После удаления растворителя на полученный образец наносились водные растворы AgClO_4 и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ (рисунок 4.49).

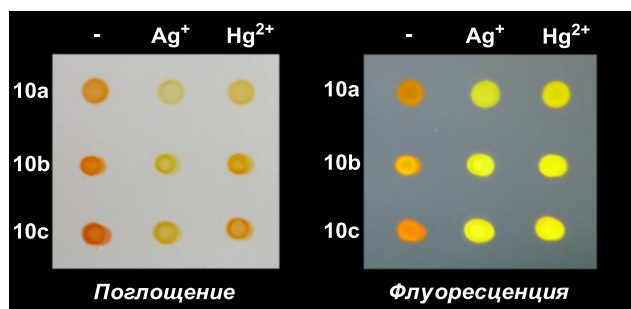


Рисунок 4.49. Поглощение и флуоресценция бисстириловых красителей **4.16a-c** и их комплексов с Ag^+ и Hg^{2+} на поверхности силикагеля.

Изменение цвета (гипсохромный сдвиг) при образовании соответствующих комплексов на твердой поверхности хорошо согласуется с данными оптической спектроскопии (таблица 4.12): связывание Ag^+ и Hg^{2+} приводит к гипсохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции, а также к увеличению интенсивности флуоресценции комплексов в 5-6 раз по сравнению с флуоресценцией свободного лиганда. Таким образом, при адсорбции на твердой поверхности соединения **4.16a-c** сохраняют свои сенсорные свойства. Более того, в данном эксперименте была продемонстрирована способность исследованных красителей связывать катионы не только из органической среды (ацетонитрил), но и из водных растворов, что важно для практического применения.

4.6.3. Исследование комплексообразования методами спектроскопии ЯМР.

Помимо оптических исследований, комплексообразование красителей **4.16a,c** было изучено с помощью спектроскопии ЯМР в CD_3CN . Сравнение спектров ^1H ЯМР лигандов **4.16a,c** в свободном виде и в присутствии 10 экв. AgClO_4 (рисунок 4.50) свидетельствует о связывании катионов серебра краун-эфирными остатками молекул красителя. Так, при добавлении Ag^+ сигналы всех протонов, принадлежащих сопряженной хромофорной системе, а также протонов метиленовых групп мостика и краун-эфиров претерпевают слабopольный сдвиг, поскольку комплексообразование приводит к понижению электронной плотности на молекуле лиганда. При этом сигналы ароматических протонов ксилиленового мостика остаются фиксированными или даже сдвигаются в сильные поля. Если рассматривать краун-эфирные фрагменты, то наиболее выраженное изменение химического сдвига наблюдается для метиленовых протонов, расположенных рядом с гетероатомами серы, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии катионов Ag^+ с атомами S. При увеличении соотношения металл/лиганд можно было предположить образование двух групп сигналов, соответствующих свободной и закомплексованной частям молекулы. Однако, как видно из рис. 4.50, расщепление сигналов в спектрах отсутствует. Химическая эквивалентность положения сигналов ЯМР обеих частей молекул **4.16a,c** при образовании комплексов с Ag^+ указывает на высокую скорость катионного обмена между лигандом и средой.

^1H ЯМР исследования комплексообразования **4.16a,c** с $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ проводились при пониженной температуре (233 K), чтобы исключить уширение спектров в результате конформационных переходов, имеющих место при комнатной температуре. В случае *пара*-изомера **4.16a** в спектрах наблюдалось расщепление сигналов, свидетельствующее о присутствии в растворе смеси свободного красителя и его комплексов (рисунок 4.51A). Так, при соотношении металл/лиганд 0.5:1 и 1:1 очевидно наличие трех групп сигналов, которые можно отнести к свободному **4.16a**, а также его моно- и биметаллическому комплексу с катионом ртути (II). Данная картина изменения химических сдвигов представляет собой усредненное распределение сигналов ЯМР для каждого из компонентов равновесной смеси, поскольку в противном случае в спектрах присутствовали бы только две группы сигналов, соответствующие свободной и закомплексованной части молекулы. По-видимому, такое усреднение является следствием катионного обмена Hg^{2+} с внешней средой, как и в случае комплексов с Ag^+ .

Характер изменений в спектрах ^1H ЯМР при добавлении $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору *орто*-изомера **4.16c** резко отличается от изменений в спектрах *пара*-изомера **4.16a**, рассмотренных выше. Так, в случае **4.16c** при соотношении металл/лиганд 0.5:1 и 1:1

спектры сильно уширены и соотнесение сигналов протонов провести невозможно (рисунок 4.51Б). Однако при достижении соотношения металл/лиганд 2:1 спектр снова становится разрешенным, причем большинство сигналов оказываются сдвинутыми в область слабых полей, подтверждая факт образования комплекса. Такое спектральное поведение **4.16с** при комплексообразовании с ионом Hg^{2+} можно объяснить исходя из предположения, что комплекс $[\mathbf{4.16с} \cdot \text{Hg}^{2+}]$ существует в виде внутримолекулярного "сэндвича", в котором ароматические кольца, принадлежащие обоим хромофорам, расположены в непосредственной близости друг от друга, что приводит к уширению спектров. Для красителя **4.16а** с *para*-ксилиленовым мостиком образование "сэндвичевой" структуры стерически затруднено, поэтому в ЯМР спектре ясно детектируется расщепление сигналов (рисунок 4.51А).

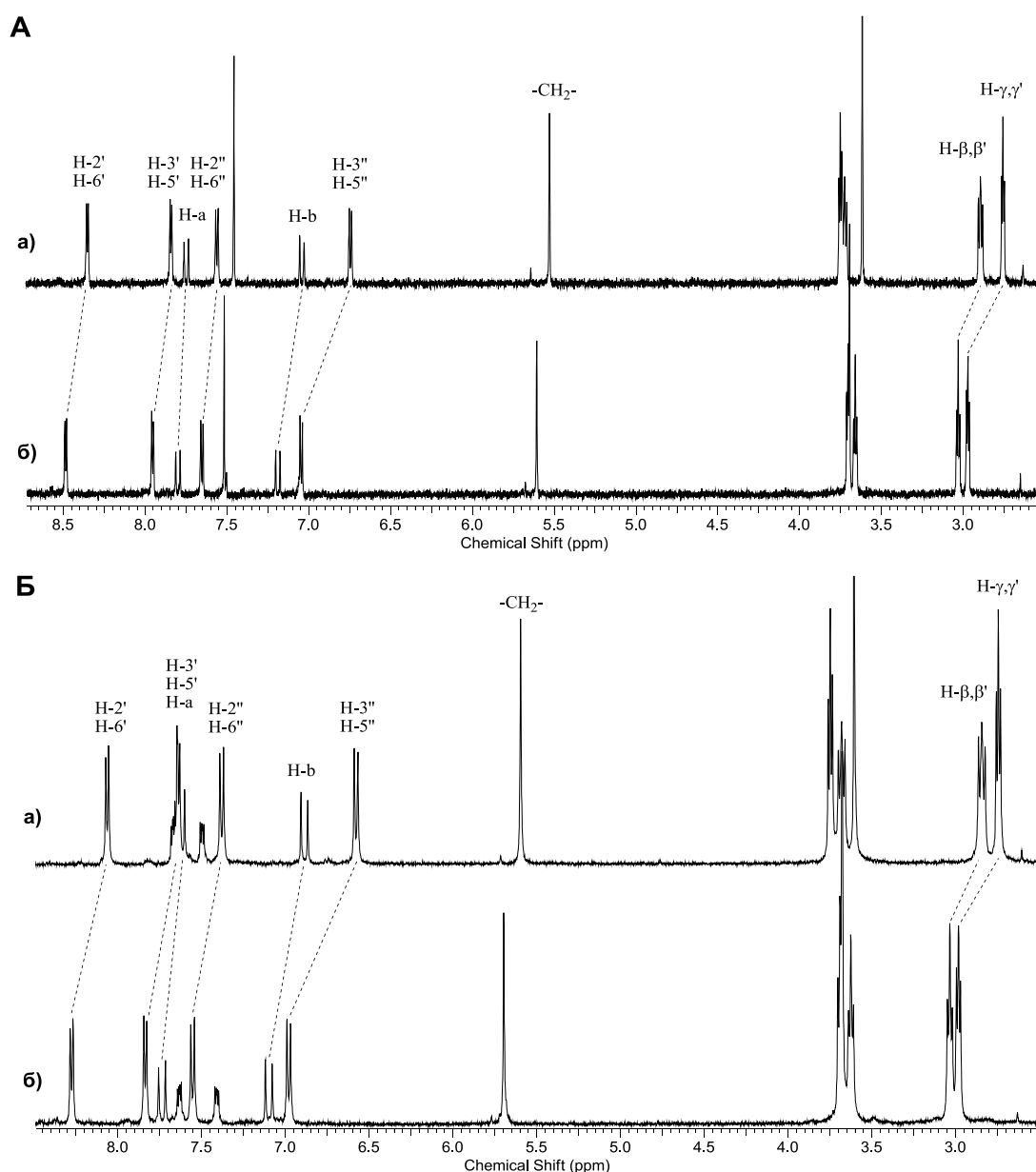


Рисунок 4.50. ^1H ЯМР спектры А) **4.16а** ($C = 10^{-4}$ М) и Б) **4.16с** ($C = 10^{-3}$ М) в присутствии а) 0; б) 10 эквивалентов AgClO_4 в ацетонитриле при 293К.

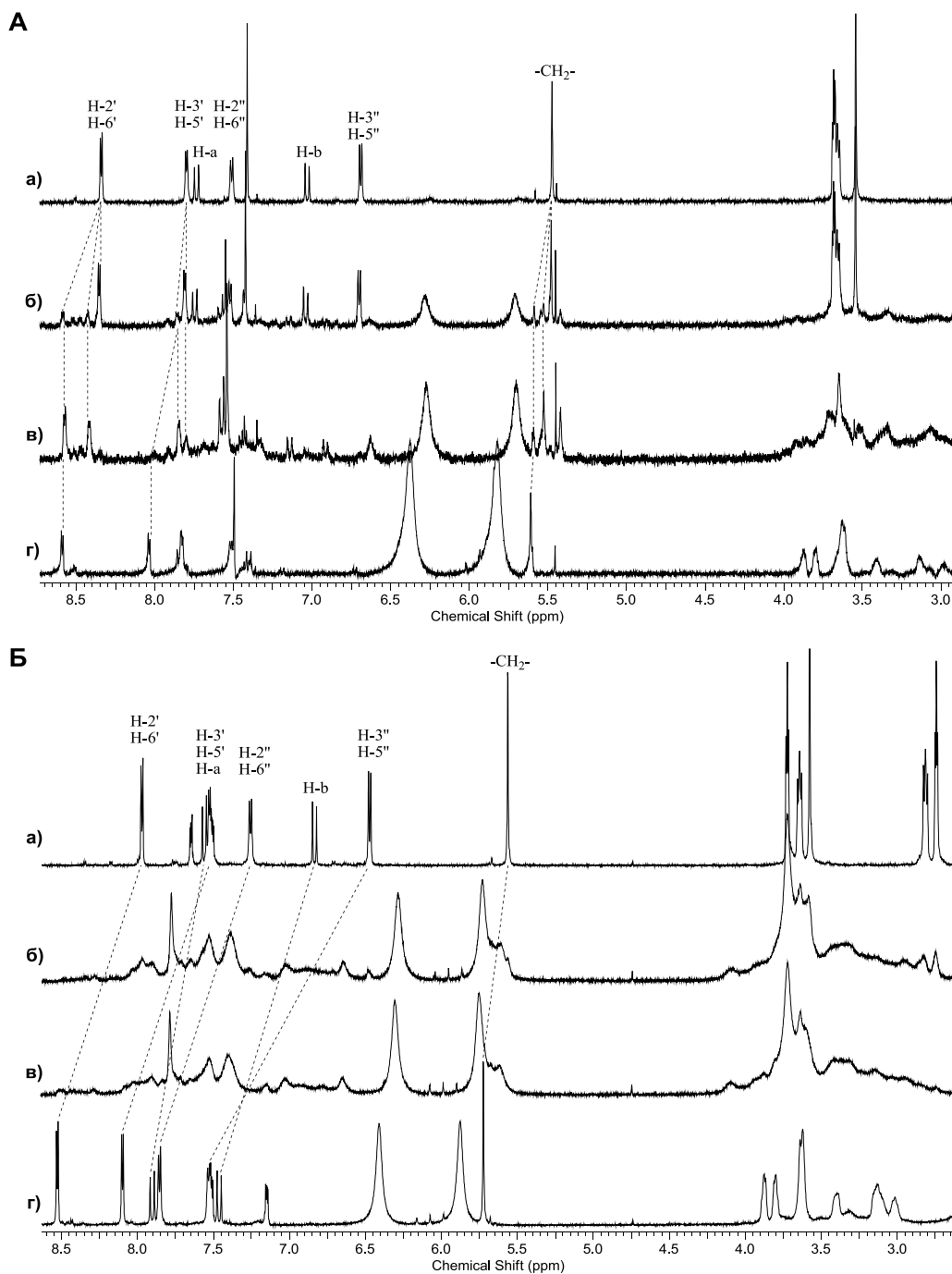
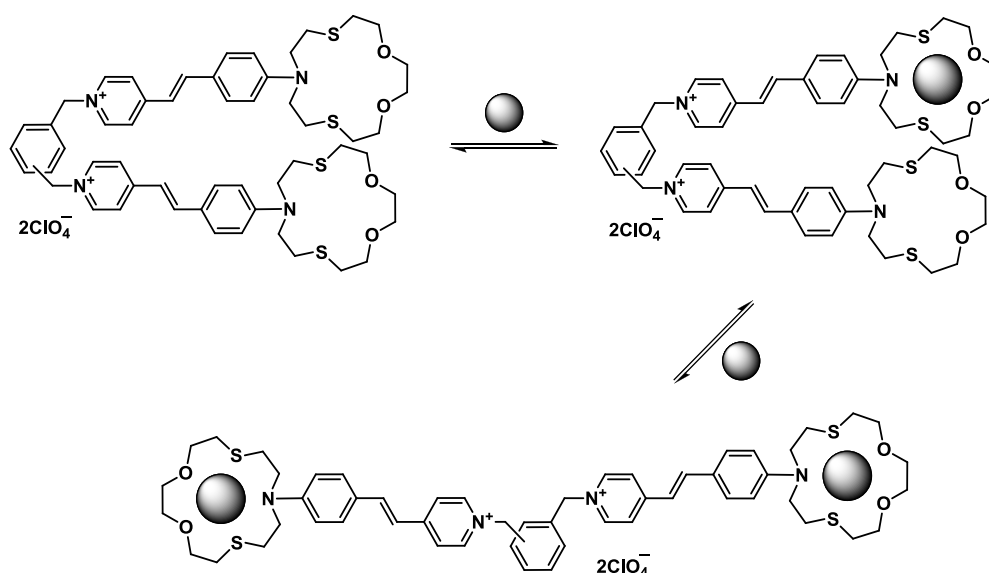


Рисунок 4.51. ^1H ЯМР спектры А) **4.16a** ($C = 10^{-4}$ М) и Б) **4.16c** ($C = 10^{-3}$ М) в присутствии а) 0; б) 0.5; в) 1; г) 2 эквивалентов $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонтриле при 233К.

Наши предположения о структуре комплексов подтверждаются величинами констант устойчивости, полученными из данных оптической спектроскопии (таблица 4.12). Так, константы устойчивости моно-ионных комплексов **4.16a** с Ag^+ и Hg^{2+} ниже соответствующих констант для **4.16b,c**. Возможной причиной этого может быть взаимодействие краун-эфирных фрагментов, приводящее к образованию упомянутой выше "сэндвичевой" структуры, в которой катион металла координируется обоими макроциклическими фрагментами одновременно. Ранее было описано формирование "сэндвичевого" интермедиата при прямом внутримолекулярном обмене катиона Mg^{2+}

между двумя краун-эфирными фрагментами бисстирилового красителя [106, 302]. В нашем случае пространственное строение ксилиленового мостика допускает образование "сэндвича" для моно-комплексов *мета*- и *орто*-изомеров **4.16b,c**, тогда как в *пара*-изомере **4.16a** краун-эфирные фрагменты значительно удалены друг от друга и не способны эффективно взаимодействовать [302] (схема 4.28).

Схема 4.28



4.6.4. Эффекты кооперативности при комплексообразовании.

При анализе комплексообразования молекул, обладающих двумя или несколькими центрами связывания, важно знать, являются ли эти центры независимыми или их взаимодействие с субстратом характеризуется кооперативностью, т.е. взаимным усилением/ослаблением сродства к субстрату. Для молекул **4.16a-c**, имеющих два одинаковых центра связывания, кооперативность α может быть вычислена по следующей формуле:

$$\alpha = 4K_2/K_1^2 \quad (1)$$

где K_1 и K_2 – суммарные константы устойчивости комплексов с одной и двумя молекулами субстрата соответственно.

Если кооперативность отсутствует, $\alpha = 1$, однако любое отклонение от 1 свидетельствует о том, что центры связывания не являются идентичными и проявляют кооперативное взаимодействие. Так, кооперативность положительна при $\alpha > 1$ (связывание первой молекулы субстрата облегчает связывание следующей молекулы), кооперативность отрицательна при $\alpha < 1$ (связывание первой молекулы субстрата затрудняет связывание следующей молекулы) [303].

Комплексы **4.16b** и **4.16c** с катионом серебра (I) проявляют отрицательную кооперативность ($\alpha = 0.7$ и $\alpha = 0.4$, соответственно). Это означает, что связывание первого катиона Ag^+ понижает сродство лиганда ко второму катиону. По-видимому, моно-ионные комплексы **4.16b** и **4.16c** с Ag^+ имеют сэндвичевую структуру, в которой катион серебра взаимодействует одновременно с двумя краун-эфирными фрагментами, что повышает устойчивость моно-ионного комплекса и затрудняет присоединение второго катиона. В случае красителя **4.16a** кооперативность оказалась положительной ($\alpha = 2$), что свидетельствует о повышении способности лиганда к связыванию второго катиона Ag^+ . Такое поведение лиганда является неожиданным. Мы предполагаем, что связывание первого катиона с **4.16a** может привести к изменению пространственной структуры формирующегося моно-комплекса по сравнению со свободным красителем, что благоприятствует связыванию второго катиона.

Кооперативность при образовании комплексов **4.16a-c** с катионом ртути (II) проанализировать сложно из-за низкой точности определения значений констант устойчивости. Тем не менее, отрицательная кооперативность была выявлена для комплекса *орто*-изомера **4.16c** с Hg^{2+} ($\alpha = 0.25$).

Образование смешанного комплекса с катионами Ag^+ и Hg^{2+} .

Поскольку константы устойчивости комплексов с катионами серебра (I) и ртути (II) значительно отличаются, было интересно получить смешанный комплекс, в котором два различных катиона связаны одной молекулой лиганда. Чтобы исключить влияние образования "сэндвичевой" структуры моно-ионного комплекса, для данного исследования был выбран краситель **4.16a** с *пара*-ксилиленовым мостиком. Используя рассчитанное значение константы устойчивости монометаллического комплекса **4.16a** с Hg^{2+} (таблица 4.12), можно вычислить его процентное содержание в конкретной системе. Было найдено, что в растворе, содержащем **4.16a** и Hg^{2+} в эквимольном соотношении, 28% от общего количества лиганда существуют в виде моно-комплекса [**4.16a**· Hg^{2+}], 36% образуют биметаллический комплекс [**4.16a**·(Hg^{2+})₂] и оставшиеся 36% находятся в свободном состоянии. При добавлении AgClO_4 к данной смеси монометаллический комплекс [**4.16a**· Hg^{2+}] может вовлекаться в дальнейшее взаимодействие с Ag^+ с образованием смешанного комплекса [Hg^{2+} ·**4.16a**· Ag^+].

Было проведено спектрофотометрическое титрование эквимольной смеси **4.16a** и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ раствором перхлората серебра (рисунок 4.52a). К сожалению, нам не удалось вычислить константу устойчивости смешанного комплекса из-за сложного состава исследуемой системы, в которой присутствует по меньшей мере 6 окрашенных

компонентов. Тем не менее, благодаря выраженным спектральным изменениям красители **4.16a-c** могут быть использованы для одновременного детектирования катионов Ag^+ и Hg^{2+} в определенном интервале концентраций. Дополнительное подтверждение такой возможности было получено в ходе спектрофотометрического титрования эквимольной смеси **4.16a** и $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ раствором $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (рисунок 4.52б). Катионы Zn^{2+} не взаимодействуют с азадитиакраун-эфиром, поэтому спектральные изменения при добавлении $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ незначительны и связаны только с разбавлением исходного раствора в процессе титрования.

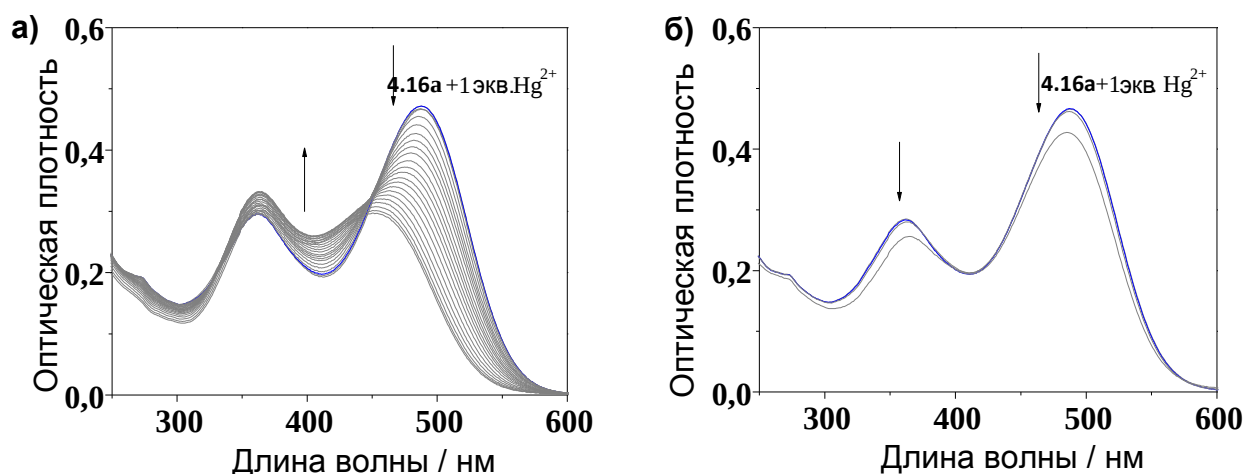


Рисунок 4.52. а) Спектрофотометрическое титрование красителя **4.16a** ($C = 10^{-5}$ М) раствором AgClO_4 ($0 \leq x_{\text{M/L}} \leq 1832$) в присутствии 1 экв. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при 20°C ; б) Спектрофотометрическое титрование **4.16a** ($C = 10^{-5}$ М) раствором $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ($0 \leq x_{\text{M/L}} \leq 1000$) в присутствии 1 экв. $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при 20°C .

4.6.5. Оптические свойства и комплексообразование несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** с катионами металлов

Оптические свойства несимметричных бисстириловых красителей.

Спектры поглощения исследованных в данной работе несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** представлены на рисунке 4.53. Благодаря различию в донорной способности атомов N и O краун-эфиров, входящих в состав хромофоров, энергетическая щель между основным состоянием и возбужденным состоянием с переносом заряда для каждого из хромофорных фрагментов неодинакова. Как следствие, спектры поглощения **4.17a,b** характеризуются наличием двух длинноволновых полос поглощения (ДПП), соответствующих внутримолекулярному процессу переноса заряда в каждом из хромофоров. Максимум ДПП, соответствующей хромофорному фрагменту, содержащему бензокраун-эфир (более слабый донор), расположен в области 420 нм, тогда как максимум ДПП, отвечающей поглощению хромофорного фрагмента, сопряженного с азадитиакраун-

эфиром (более сильный донор), находится в области 480 нм (рисунок 4.53). Как видно из приведенных спектров, максимумы обеих полос поглощения изомерных несимметричных красителей **4.17a,b** практически совпадают, поскольку данные соединения содержат идентичные пары хромофоров. Однако интенсивности ДПП заметно отличаются, что может быть следствием различной пространственной организации красителей **4.17a,b**, зависящей от конкретной структуры ксилиленового мостика.

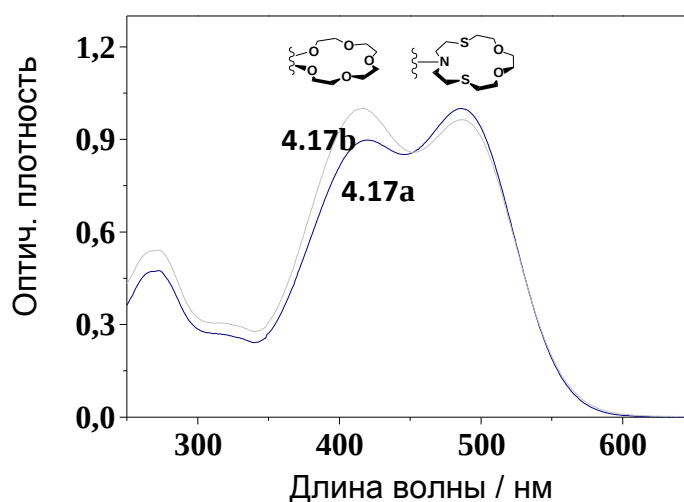


Рисунок 4.53. Нормализованные спектры поглощения красителей **4.17a,b** в ацетонитриле.

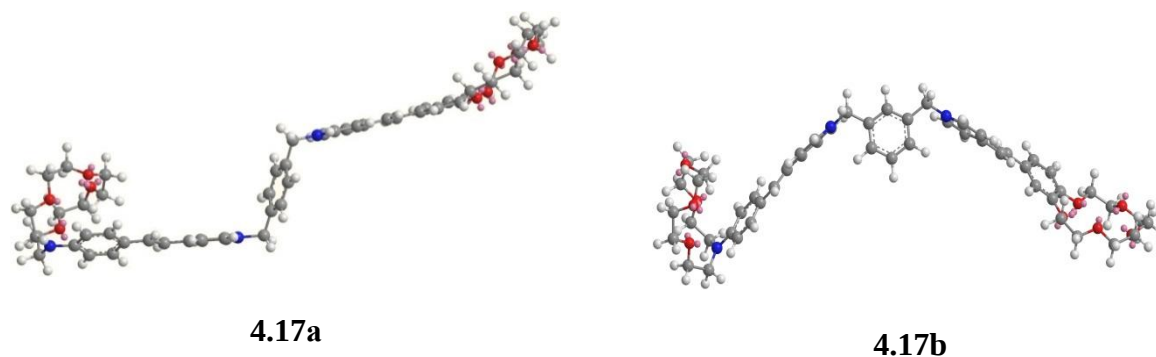


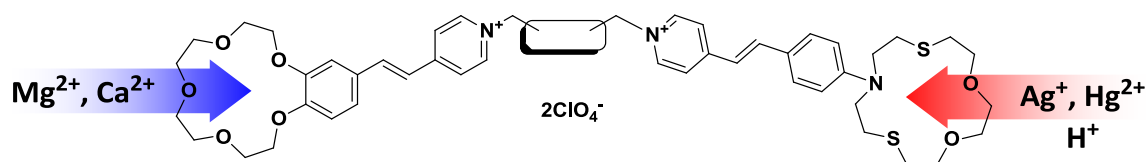
Рисунок 4.54. Оптимизированная структура бисстириловых красителей **4.17a,b**, метод ММ2.

Так, согласно квантово-химическим расчетам, в *пара*-изомере **4.17a** хромофорные фрагменты располагаются в параллельных плоскостях, тогда как в *мета*-изомере **4.17b** угол между хромофорами составляет около 100° (рисунок 4.54). Данные пространственные факторы влияют на внутримолекулярное взаимодействие хромофоров и, вероятнее всего, являются причиной вариации интенсивности поглощения при переходе от одного изомера к другому.

Комплексообразование несимметричных бисстириловых красителей.

Исследованные несимметричные бисстириловые красители **4.17a,b** содержат два краун-эфирных фрагмента, которые отличаются по селективности: бензо-15-краун-5-эфир избирательно связывает катионы щелочноземельных металлов, тогда как азадитиакраун-эфир обладает сродством к катионам Ag^+ , Hg^{2+} и Cu^{2+} (схема 4.29).

Схема 4.29



Благодаря наличию двух хромоинонофоров в красителях **4.17a,b**, каждый из которых характеризуется отдельной полосой в спектрах поглощения, данные несимметричные красители являются потенциальными оптическими сенсорами для распознавания двух различных катионов. Так, при добавлении к раствору **4.17a** катионов Mg^{2+} происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения хромофора, сопряженного с фрагментом бензо-15-краун-5-эфира (рисунок 4.55 а). При этом положение полосы поглощения, соответствующей хромофору с азадитиа-15-краун-5-эфиром, остается неизменным, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия данного макроцикла с катионом Mg^{2+} . С другой стороны, при добавлении в раствор **4.17a** катионов Ag^+ наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения хромофора, сопряженного с азадитиакраун-эфиром, а поглощение второго хромофора остается неизменным (рис. 4.55 б). Отметим, что фрагмент азадитиакраун-эфира способен образовывать комплекс с протоном за счет неподеленной пары электронов атома N.

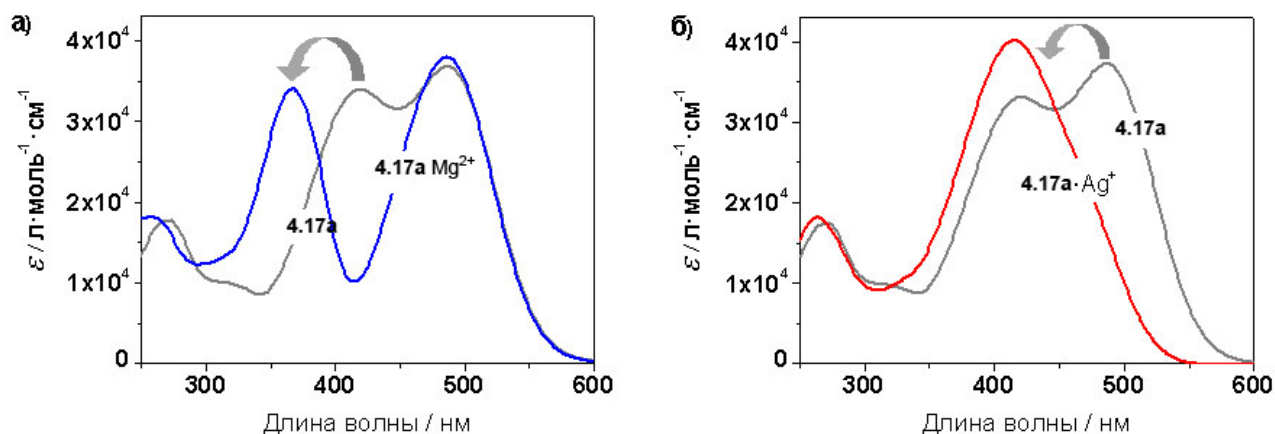


Рисунок 4.55. Спектры поглощения красителя **4.17a** и спектры поглощения его комплексов с Mg^{2+} (а) и Ag^+ (б) в ацетонитриле при 20°C.

Комплексообразование несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** с катионами Mg^{2+} и Ag^+ , а также с H^+ , было охарактеризовано количественно с помощью

метода прямого спектрофотометрического титрования (рисунок 4.56). Данные титрования обрабатывались в программе SpecFit/32. Величины констант устойчивости, а также оптические характеристики соединений **4.17a,b** и их комплексов с Mg^{2+} , Ag^+ и H^+ приведены в таблице 4.13.

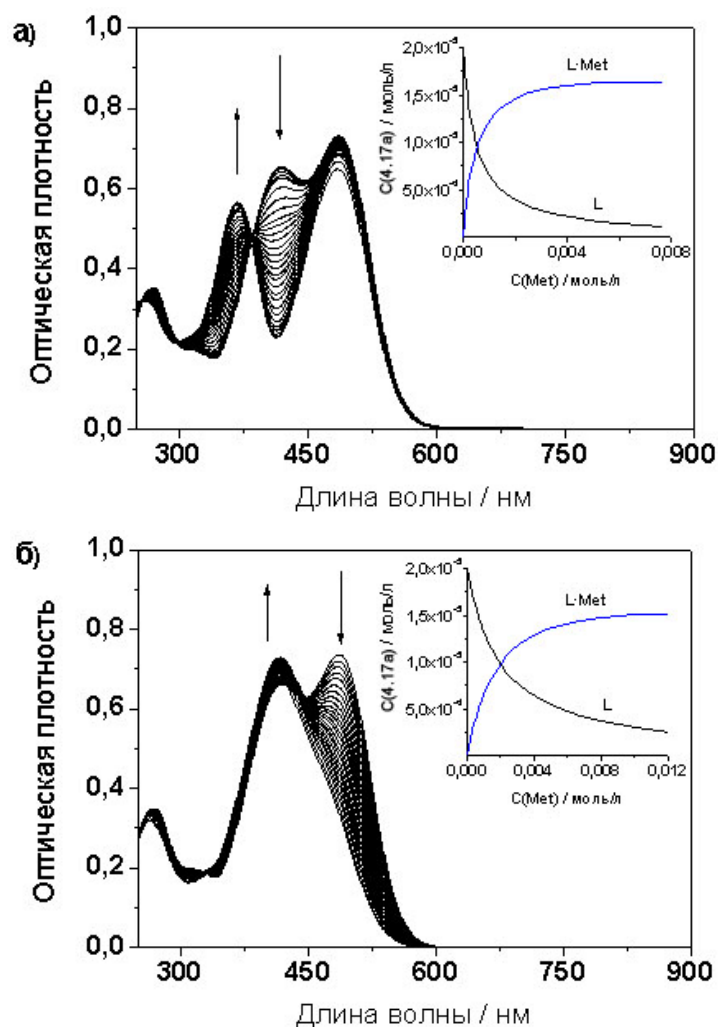


Рисунок 4.56. Спектрофотометрическое титрование красителя **4.17a** (а) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($C_{\text{Mg}^{2+}}/C_{\text{lig.}} = 0\text{--}877.5$) и (б) AgClO_4 ($C_{\text{Ag}^+}/C_{\text{lig.}} = 0\text{--}687.5$) в ацетонитриле при 20°C. Вставки: зависимость концентрации свободного красителя (L) и образующегося комплекса (L·Met) от концентрации соответствующего катиона металла.

Таким образом, несимметричные бисстириловые красители могут быть использованы в качестве оптических сенсоров для детектирования важных с практической точки зрения катионов. Следует отметить, что с помощью одной молекулы красителя возможно определение различных по природе катионов, что делает исследованные соединения перспективными для создания новых сенсорных материалов.

Таблица 4.13. Оптические характеристики и константы устойчивости **4.17a,b** и их комплексов в ацетонитриле при 293 К.

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\varepsilon \times 10^4$, л моль ⁻¹ см ⁻¹	lg K_S
4.17a	420, 486	3.31, 3.72	—
4.17a · Mg ²⁺	*367, 486	*3.40, 3.79	3.27 ± 0.03
4.17a · Ag ⁺	*415, 470 (плечо)	*4.01	2.70 ± 0.01
4.17a · H ⁺	*338, 405	*4.01, 3.01	3.38 ± 0.01
4.17b	416, 488	2.57, 2.67	—
4.17b · Mg ²⁺	*369, 487	*2.63, 2.61	4.03 ± 0.02
4.17b · Ag ⁺	*411, 470 (плечо)	*3.22	2.68 ± 0.02
4.17b · H ⁺	*338, 403	*3.09, 2.61	3.32 ± 0.01

* приведены характеристики спектров, полученных из данных спектрофотометрического титрования с использованием программы SpecFit32.

4.7. Фотоиндуцированный перенос энергии в краунсодержащих бисстириловых красителях

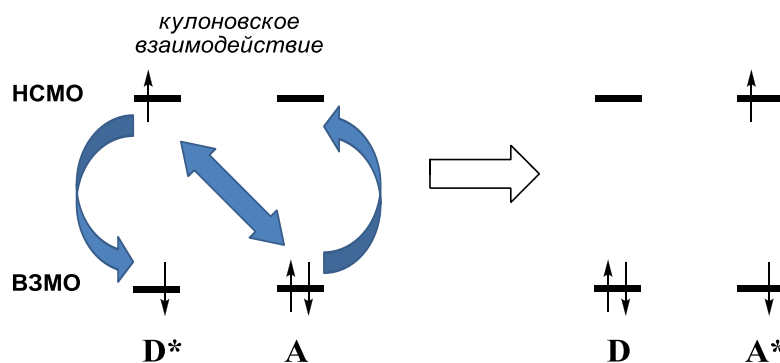
Перенос энергии наряду с переносом электрона является частью многих фотохимических процессов в живой природе, в частности, играет важную роль в конверсии энергии солнечного света в энергию химических связей. Исследование механизмов протекания природных фотопроцессов позволяет создавать искусственные системы, функционирующие по аналогии с биологическими. Данный подход применяется в молекулярной фотонике, фотовольтаике, а также для создания новых функциональных материалов и сенсорных устройств. В частности, явление переноса энергии широко используется в биохимии для распознавания структуры и конформаций биомакромолекул (пептиды, ДНК), для детектирования физиологических процессов на клеточном уровне (связывание лиганд-рецептор, перенос солей по ионным каналам, гидролиз), а также для визуализации биологических объектов в микроскопии. Кроме того, процесс переноса энергии все чаще находит применение в фотовольтаических и сенсорных устройствах (солнечные батареи, OLED-дисплеи, радиометрические сенсоры). Однако, несмотря на значительный прогресс в данной области, создание искусственных систем с *управляемым* переносом энергии до сих пор остается довольно трудной задачей. В данной работе были впервые предложены системы, в которых можно изменять направление внутримолекулярного переноса энергии. Управление процессом переноса осуществляется за счет нековалентных взаимодействий в супрамолекулярных комплексах и не требует химической модификации системы.

4.7.1. Резонансный перенос энергии

Одним из основных механизмов процесса переноса энергии является резонансный перенос энергии по Фёрстеру (FRET – Förster Resonance Energy Transfer), в основе которого лежит кулоновское взаимодействие между диполями. Перенос энергии осуществляется через пространство, при этом возбужденный электрон донора энергии возвращается в основное состояние одновременно с переходом электрона акцептора энергии из основного в возбужденное состояние (схема 4.30). Для реализации резонансного переноса энергии по Фёрстеру необходимо выполнение следующих условий:

1. расстояние между донором и акцептором 10-100 Å;
2. перекрывание спектра флуоресценции донора энергии со спектром поглощения акцептора энергии;
3. взаимное соответствие электронно-колебательных уровней донора и акцептора.

Схема 4.30



Кроме того, очень важную роль играет геометрическая организация системы. Так, ориентационный фактор, входящий в уравнение константы скорости резонансного переноса энергии, зависит от взаимной ориентации хромофоров, а именно, от угла между моментами перехода донора и акцептора энергии. Таким образом, при неблагоприятной пространственной ориентации взаимодействующих хромофоров перенос энергии не реализуется даже при соблюдении остальных условий.

4.7.2. Перенос энергии в несимметричных краун-содержащих бисстириловых красителях

Наличие двух длинноволновых полос поглощения в спектрах несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** наряду с близким расположением хромофоров, связанных мостиковой ксилиленовой группой, является очевидной предпосылкой процесса

внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса энергии между хромофорными фрагментами в данных молекулах. С помощью методов оптической спектроскопии с временным разрешением действительно был обнаружен резонансный перенос энергии в красителях **4.17a,b** и их комплексах. Было показано, что отличительной особенностью переноса энергии в данных системах является его высокая эффективность, а также возможность управления параметрами процесса за счет комплексообразования.

При возбуждении светом несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** в область хромофора, поглощающего в коротковолновой области, энергия электронного возбуждения переносится на соседний хромофор, поглощающий в более длинноволновой области, который затем релаксирует в основное состояние в соответствии с особенностями своего фотофизического поведения. В результате переноса энергии в спектрах флуоресценции преимущественно наблюдается флуоресценция хромофора-акцептора энергии независимо от длины волны возбуждающего излучения.

В свободных несимметричных красителях **4.17a,b** донором энергии электронного возбуждения является хромофор, содержащий фрагмент бензо-15-краун-5-эфира (О-хромофор), максимум ДПП которого располагается в области 410 нм. В качестве акцептора энергии выступает хромофор, сопряженный с азадитиа-15-краун-5-эфиром (N-хромофор), максимум ДПП которого находится в области 490 нм. Как показано на рисунке 4.57, условие перекрывания спектра флуоресценции донора энергии (О-хромофор) со спектром поглощения акцептора энергии (N-хромофор) выполняется, что обеспечивает возможность протекания резонансного переноса энергии (FRET) в рассматриваемой бисхромофорной системе.

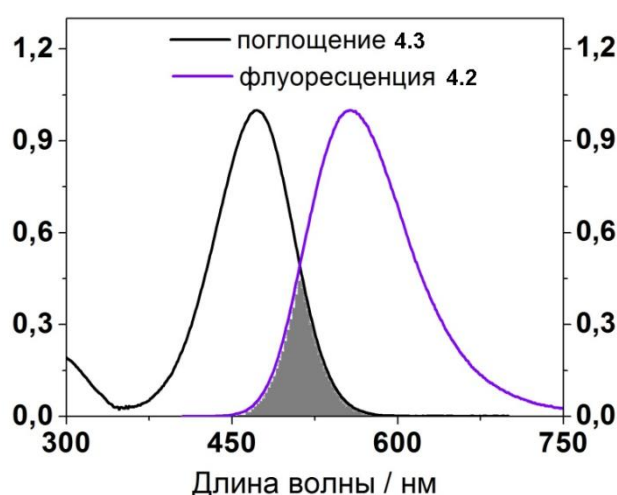


Рисунок 4.57. Нормализованные спектр флуоресценции соединения **4.2** и спектр поглощения соединения **4.3** в ацетонитриле.

Изменение характеристик среды, например, добавление катионов металлов или подкисление, позволяет варьировать положение максимумов поглощения и флуоресценции хромофорных фрагментов и, таким образом, изменять параметры переноса энергии в исследуемых системах (схема 4.31, рисунок 4.58).

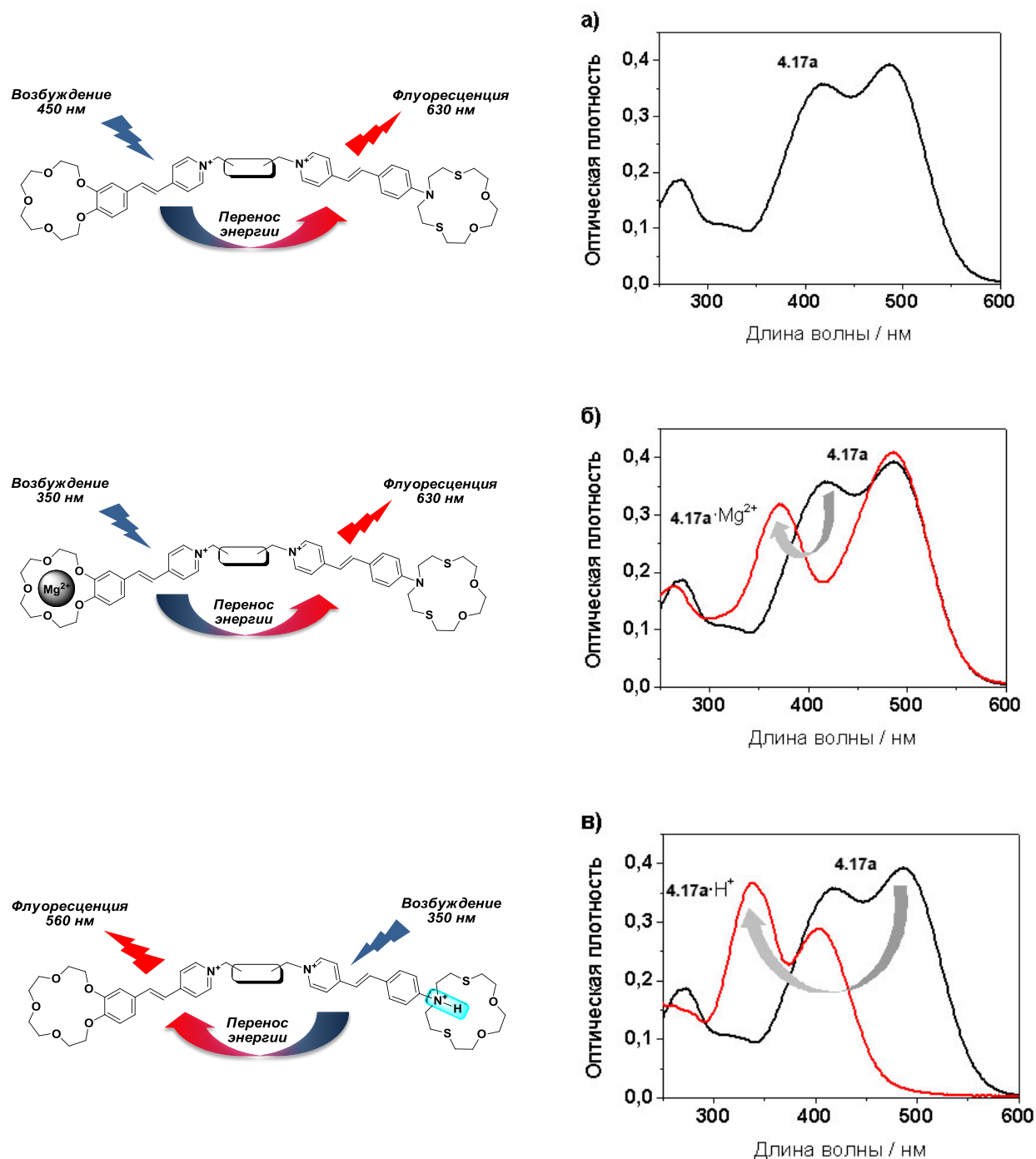


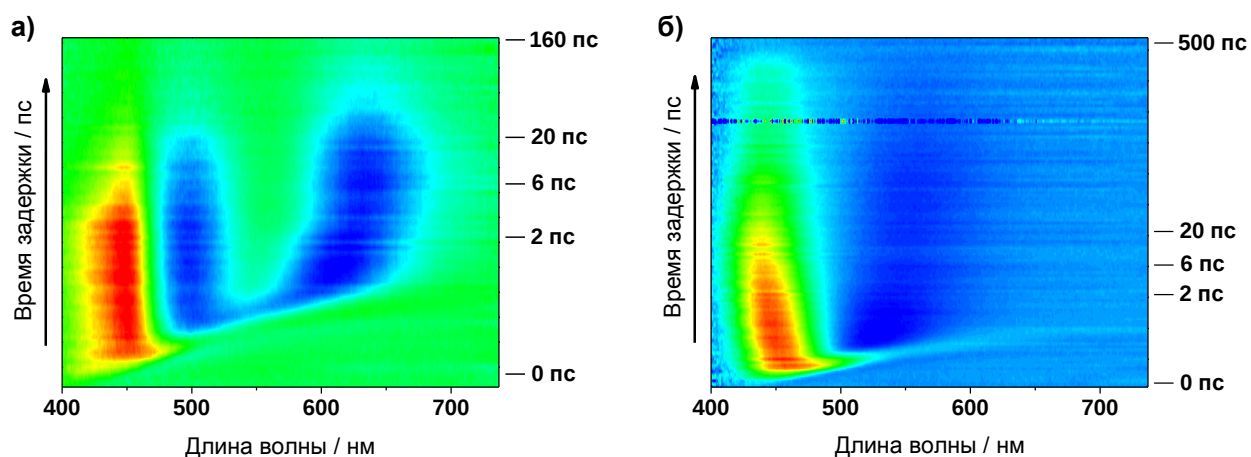
Схема 4.31. Схема переноса энергии в несимметричных бисстириловых красителях **4.17a,b** и их комплексах с Mg²⁺ и H⁺

Рисунок 4.58. Спектры поглощения свободного красителя **4.17a** (а) и его комплексов с Mg²⁺ (б) и H⁺ (в) в ацетонитриле.

Ранее было показано, что комплексообразование соединения **4.2** с катионами магния сопровождается сдвигом в коротковолновую область как длинноволновой полосы поглощения, так и спектра флуоресценции. При образовании комплексов **4.17a,b** с катионом Mg^{2+} наблюдается аналогичный гипсохромный сдвиг полосы поглощения О-хромофора (рис. 4.58 б). С высокой долей вероятности можно предположить, что спектр флуоресценции закомплексованного О-хромофора при этом также сдвинется в коротковолновую область. В результате будет наблюдаться более полное перекрывание спектра флуоресценции закомплексованного О-хромофора (донор) и спектра поглощения N-хромофора (акцептор), что благоприятствует переносу энергии.

С другой стороны, связывание **4.17a,b** с H^+ вызывает значительный гипсохромный сдвиг максимума ДПП N-хромофора (рисунок 4.58 с), поэтому в протонированных красителях полосы поглощения хромофоров меняются местами: теперь в более коротковолновой области поглощает протонированный N-хромофор. В результате в протонированных красителях **4.17a,b** направление переноса энергии изменяется на противоположное по сравнению с исходными красителями, а именно, в протонированных системах донором энергии становится N-хромофор, а акцептором – О-хромофор (схема 4.31).

Подробное исследование процесса переноса энергии в несимметричных бисстириловых красителях **4.17a,b**, а также в их комплексах с Mg^{2+} и H^+ , было проведено с помощью разрешенной во времени флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения возбужденных состояний молекул.



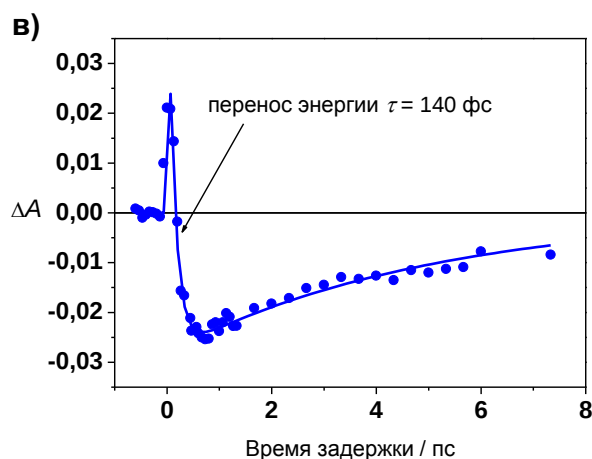


Рисунок 4.59. Динамические карты возбужденного состояния комплексов бисстирилового красителя **4.17b**: а) $[4.17b \cdot Mg^{2+}]$ и б) $[4.17b \cdot H^+]$ в ацетонитриле; в) временной профиль интенсивности сигнала на длине волны 525 нм для комплекса $[4.17b \cdot H^+]$.

На рисунке 4.59а в качестве примера представлена динамическая карта возбужденного состояния магниевого комплекса красителя **4.17b**. Основными процессами, которые удается наблюдать в данном случае, являются поглощение катион-радикала *N,N*-диметиланилина в области 450 нм [304], выцветание основного состояния N-хромофора в области 500 нм, а также вынужденное испускание N-хромофора (в данном случае это акцептор энергии) в области 620 нм. Сдвиг максимума вынужденного испускания в красную область в зависимости от времени задержки отражает процесс динамической сольватации. Причина динамической сольватации заключается в следующем: если в основном состоянии геометрия молекулы красителя и ее сольватной оболочки является оптимальной, то при переходе в возбужденное состояние эта геометрия сохраняется в соответствии с принципом Франка-Кондона, однако уже не является оптимальной для нового электронного состояния, возникшего при возбуждении. Новая оптимальная геометрия молекулы и ее сольватной оболочки, соответствующая возбужденному состоянию, формируется за доли пикосекунды, что приводит к уменьшению энергии молекулы и батохромному сдвигу ее спектра флуоресценции. Аналогичная картина динамики возбужденных состояний (рисунок 4.59а) будет наблюдаться как для свободных красителей **4.17a,b**, так и для их комплексов с Mg^{2+} , т.е. во всех случаях, когда имеет место перенос энергии на N-хромофор.

Дифференциальный спектр поглощения возбужденного состояния протонированного красителя $[4.17b \cdot H^+]$ показан на рисунке 4.59б. В данном случае при 450 нм наблюдается поглощение катион-радикалов изомерных диметоксибензолов [305]. Полоса вынужденного испускания теперь расположена в области 550 нм и соответствует флуоресценции O-хромофора, который в протонированной системе является акцептором энергии.

Анализ кинетики релаксации возбужденных состояний исследованных соединений позволил определить времена τ_{FRET} , за которые происходит перенос энергии (таблица 4.14). Поскольку характер кинетики релаксации во всех случаях аналогичен, в качестве примера

на рисунке 4.59в приведена кинетика релаксации комплекса **[4.17b·H⁺]**. В данном случае временной профиль сигнала был построен на длине волны 525 нм, т.е. в спектральной области, соответствующей флуоресцентному сигналу О-хромофора (акцептор энергии). Кинетика спектральных изменений позволила определить временную константу усиления отрицательного сигнала (эмиссия О-хромофора), которая соответствует времени переноса энергии τ_{FRET} с возбуждаемого хромофора на хромофор-акцептор. Для свободных красителей **4.17a,b** и их комплексов с Mg^{2+} времена τ_{FRET} определяли по кинетике выцветания основного состояния N-хромофора, который в этих случаях является акцептором энергии.

Эффективность переноса энергии η в несимметричных бисстириловых красителях **4.17a,b** и их комплексах может быть рассчитана через времена жизни возбужденных состояний по следующему уравнению:

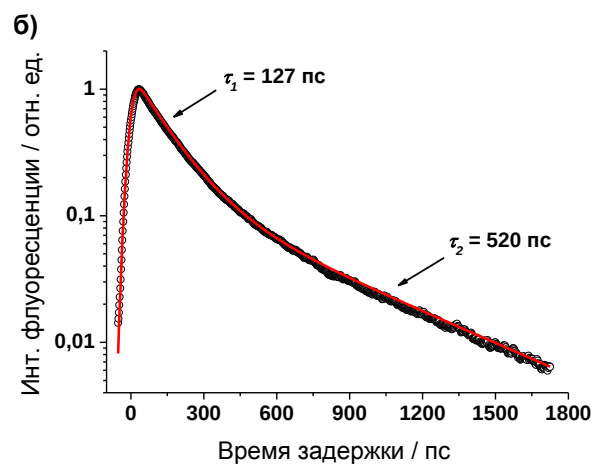
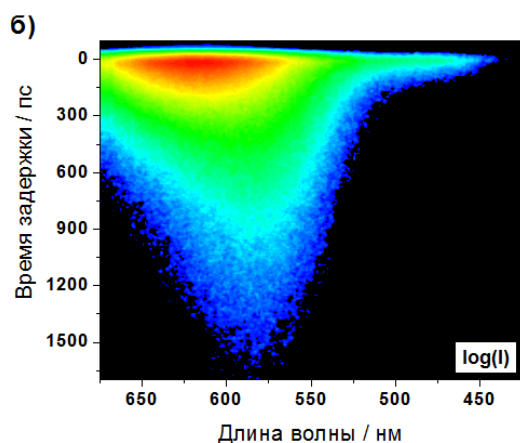
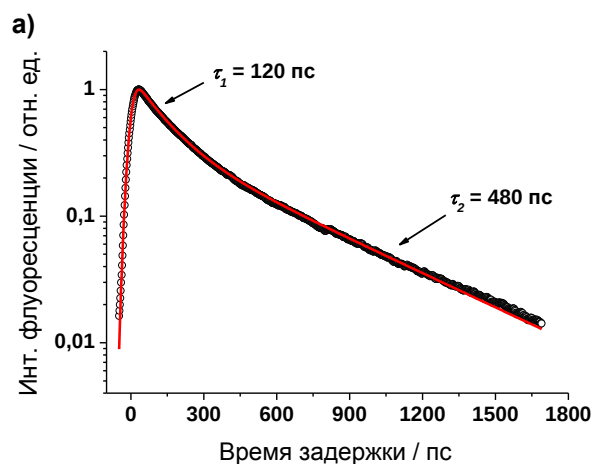
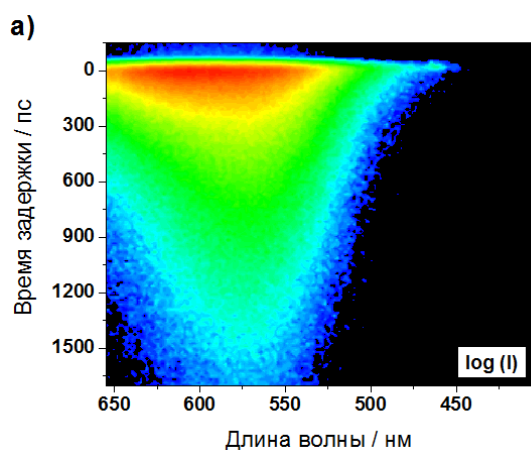
$$\eta = \left(1 - \frac{\tau_{\text{FRET}}}{\tau_0}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где τ_{FRET} – время, за которое происходит перенос энергии, τ_0 – время жизни возбужденного состояния хромофора-донора энергии в отсутствие акцептора. Для свободных красителей **4.17a,b**, когда донором является О-хромофор, значение $\tau_0 = 650$ пс было определено из кинетики затухания флуоресценции красителя **4.2**, содержащего только О-хромофор. Для магниевых комплексов донором энергии является О-хромофор, связанный с Mg^{2+} , время жизни возбужденного состояния которого в отсутствие акцептора составляет $\tau_0 = 70$ пс [306]. В случае комплексов **4.17a,b** с H^+ , когда в качестве донора энергии выступает протонированный N-хромофор, время жизни его возбужденного состояния в отсутствие акцептора было оценено лишь приблизительно $\tau_0 \sim 10$ пс. Это связано с тем, что время жизни возбужденного состояния протонированного N-стирил(пиридиниевого) красителя **4.3** очень мало и находится за пределом временного разрешения искровой камеры (~ 20 пс).

Таблица 4.14. Времена жизни флуоресценции τ , времена τ_{FRET} и эффективности η переноса энергии в **4.17a,b** и их комплексах.

Соединение	τ , пс	τ_{FRET} , пс	η , %
4.17a	120, 480	0.150	99.98
4.17a · Mg^{2+}	127, 520	0.150	99.79
4.17a · H^+	220, 520	0.220	97.80
4.17b	107, 440	0.110	99.98
4.17b · Mg^{2+}	114, 490	0.100	99.86
4.17b · H^+	147, 423	0.140	98.60

Время τ_{FRET} , за которое происходит перенос энергии, зависит от расстояния между донором и акцептором энергии, а также от взаимной ориентации в пространстве дипольных моментов переходов донора и акцептора. В целом, времена τ_{FRET} для соединения **4.17a** и его комплексов превышают соответствующие значения τ_{FRET} для **4.17b** (таблица 4.14). Это согласуется с результатами оптимизации геометрии молекул **4.17a,b** (рисунок 4.54), которые показали, что расстояние между хромофорами в *пара*-изомере **4.17a** больше чем в *мета*-изомере **4.17b**. Соотношение времен переноса энергии τ_{FRET} для свободных красителей и их комплексов коррелирует со степенью перекрытия спектра флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора энергии.



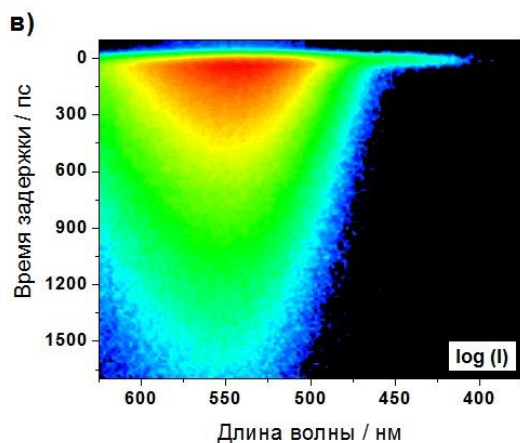


Рисунок 4.60. Карты временно- и спектрально-разрешенной флуоресценции: а) **4.17a** ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм), б) **[4.17a·Mg²⁺]** ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм), в) **[4.17a·H⁺]** ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) в ацетонитриле.

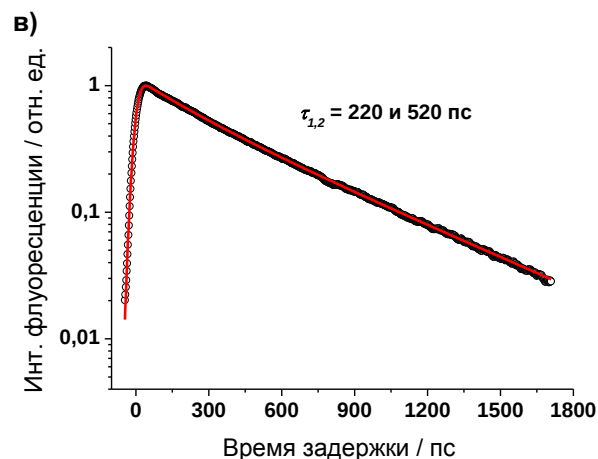


Рисунок 4.61. Кривые затухания флуоресценции свободного красителя **4.17a** (а) и его комплексов с Mg²⁺ (б) и H⁺ (в) в ацетонитриле.

Так, наилучшее перекрытие спектров в данных системах достигается при образовании комплексов **4.17a,b** с катионом Mg²⁺, что приводит к ускорению переноса энергии в магниевых комплексах по сравнению со свободными красителями **4.17a,b**. Напротив, при протонировании **4.17a,b** степень перекрытия спектров уменьшается, в результате чего скорость переноса энергии понижается.

Анализ данных флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением (рисунки 4.60, 4.61) и кинетики релаксации возбужденных состояний несимметричных бисстириловых красителей **4.17a,b** и их комплексов позволил установить, что времена τ_{FRET} , за которые осуществляется перенос энергии, на несколько порядков меньше времен жизни τ возбужденных состояний хромофоров. Это означает, что скорость переноса энергии значительно превышает скорость релаксации возбужденного состояния, т.е. перенос энергии успевает полностью завершиться к тому моменту, когда становится заметной релаксация возбужденного состояния молекулы. Принимая во внимание высокую эффективность процесса переноса энергии, можно предположить, что релаксация возбужденного состояния бисхромофорной молекулы будет определяться почти исключительно хромофором-акцептором энергии. Следовательно, независимо от длины волны возбуждения, в спектре испускания бисстириловых красителей ожидается только одна полоса флуоресценции, принадлежащая хромофору-акцептору.

За релаксацию свободных **4.17a,b** и их комплексов с Mg²⁺ будет ответственен N-хромофор, который в данном случае является акцептором энергии. Следовательно, для указанных соединений характер кривых затухания флуоресценции, а также времена жизни

τ , должны коррелировать с данными для моностирилового красителя **4.3**, содержащего фрагмент азадитиакраун-эфира. В протонированных **4.17a,b** в роли акцептора выступает О-хромофор, поэтому кривые затухания флуоресценции и времена жизни τ должны коррелировать с результатами, полученными для моностирилового аналога **4.2**, содержащего бензокраун-эфир.

Однако реальная картина фотофизического поведения исследованных молекул оказалась сложнее. Так, вопреки нашим предположениям, при возбуждении в полосу поглощения О-хромофора (донор энергии) в спектрах флуоресценции свободных красителей **4.17a,b** присутствуют полосы, соответствующие как О-хромофору, так и N-хромофору (рисунок 4.60a). Очевидно, что для части возбужденных молекул наблюдается перенос энергии и возврат в основное состояние через релаксацию N-хромофора (акцептор энергии). Для другой части молекул перенос энергии не реализуется и как за возбуждение, так и за релаксацию отвечает только О-хромофор. Вероятно, возбужденные состояния красителей **4.17a,b** возникают из двух различных основных состояний. Можно предположить, что это мономеры красителей и их агрегаты, в которых перенос энергии не реализуется, например, по геометрическим причинам. Наличие двух различных возбужденных состояний приведет как минимум к биэкспоненциальным кривым затухания флуоресценции красителей **4.17a,b**. Действительно, экспериментально полученные кривые затухания флуоресценции **4.17a,b** (рисунок 4.61a) описываются двухэкспоненциальными кинетическими уравнениями. Первые, быстрые компоненты кинетического уравнения, вероятнее всего относятся к релаксации N-хромофоров через образование TICT-состояния. Вторые, медленные компоненты кинетического уравнения с временами жизни 480 пс (**4.17a**) и 440 пс (**4.17b**), по-видимому, обусловлены *E-Z*-фотоизомеризацией О-хромофора.

Фотофизическое поведение комплексов красителей **4.17a,b** во многом аналогично поведению свободных красителей. Как видно из разрешенной во времени карты флуоресценции магниевого комплекса красителя **4.17a** (рис. 4.60б), при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм О-хромофора, связанного с катионом магния (донор энергии), в спектре присутствует единственная полоса в области 630 нм, отвечающая флуоресценции N-хромофора (акцептор энергии). В то же время флуоресценция возбуждаемого О-хромофора в области 560 нм оказывается практически полностью подавлена, что свидетельствует о переносе энергии в данной системе. В соответствии с найденными ранее характеристиками релаксации N-хромофора предполагалось, что кривые затухания флуоресценции магниевых комплексов **4.17a,b** будут описываться моноэкспоненциальным кинетическим уравнением с единственным временем жизни, которое соответствует релаксации N-хромофора через "скрученное" (TICT) состояние.

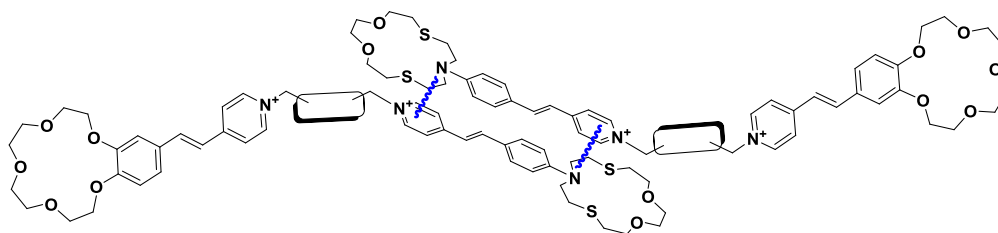
Однако экспериментальные кривые затухания флуоресценции неожиданно показали явный двухэкспоненциальный характер (рисунок 4.61б). При этом быстрая компонента наиболее вероятно соответствует ожидаемой релаксации путем вращения вокруг одинарных связей с образованием TICT-состояния, тогда как природа медленной компоненты неясна.

В случае комплексов **4.17a,b** с H^+ потенциальным донором энергии электронного возбуждения становится протонированный по аминогруппе N-хромофор. Как видно из разрешенной во времени карты флуоресценции протонированного красителя [**4.17a**· H^+] (рис. 4.60в), при возбуждении протонированного N-хромофора в спектре наблюдается только флуоресценция в области 560 нм, принадлежащая O-хромофору (акцептор энергии). Кривые затухания флуоресценции имеют явный двухэкспоненциальный характер, типичный для O-хромофора. При этом быстрая компонента кинетического уравнения соответствует релаксации через TICT-состояния, тогда как медленная компонента относится к *E-Z*-фотоизомеризации.

Сопоставление данных разрешенной во времени флуоресцентной спектроскопии с данными спектроскопии поглощения возбужденных состояний (TRABS – TRansient ABSorption Spectroscopy) позволило выявить интересную особенность. Так, на картах флуоресценции свободных красителей **4.17a,b** и их магниевых комплексов присутствует долгоживущий флуоресцентный сигнал в области 575 нм (рисунки 4.60а,б), в то время как по данным TRABS сигнал в этой спектральной области отсутствует (рисунок 4.59а). Такое поведение свидетельствует об образовании долгоживущих возбужденных состояний и, по-видимому, является результатом ассоциации бисстириловых красителей **4.17a,b** и их магниевых комплексов в растворе. Действительно, в литературе известны многочисленные примеры агрегации стириловых и цианиновых красителей [307]. В нашем случае логично предположить, что сборка ассоциатов будет осуществляться по типу "голова-к-хвосту" за счет диполь-дипольного взаимодействия хромофоров, содержащих азадитиакраун-эфирные фрагменты, как показано на схеме 4.32. Важно отметить, что в случае комплексов **4.17a,b** с H^+ долгоживущая флуоресценция отсутствует (рисунок 4.60в), т.е. протонирование молекул приводит к разрушению ассоциатов.

Межмолекулярная ассоциация приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния, а также ответственна за появление второй медленной компоненты в кинетике релаксации комплексов [**4.17a,b**· Mg^{2+}] из-за образования долгоживущих возбужденных состояний.

Схема 4.32



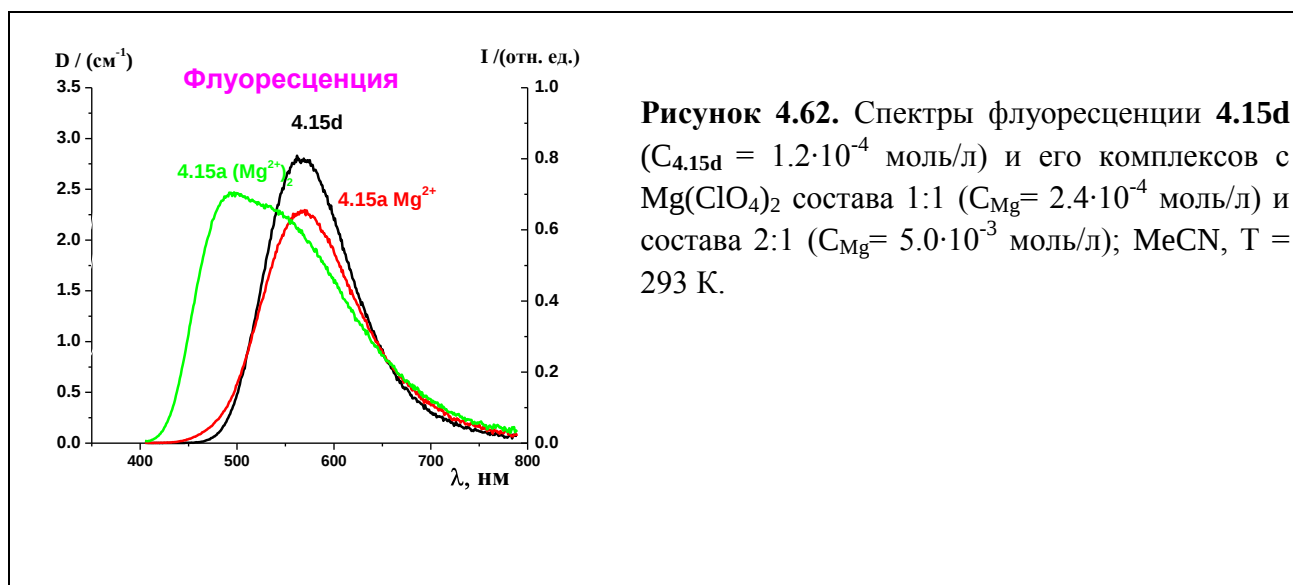
Таким образом, был исследован и количественно охарактеризован резонансный перенос энергии в несимметричных бисстириловых красителях **4.17a,b**. Эффективность переноса энергии в данных системах очень высока и в большинстве случаев превышает 99%. Комплексообразование/протонирование **4.17a,b** позволяет управлять характеристиками, а также варьировать направление переноса энергии относительно молекулярной структуры. Важно отметить, что данные соединения являются первым примером систем, в которых возможно обращение направления процесса переноса энергии относительно молекулярной структуры с помощью изменения параметров внешней среды, а именно, повышения кислотности.

Помимо фундаментальных аспектов, перенос энергии в исследованных соединениях может иметь практическое приложение для создания радиометрических сенсоров на катионы металлов. Преимущество радиометрических сенсорных систем заключается в том, что интенсивность их флуоресценции может быть измерена при различных длинах волн возбуждения или испускания, причем соотношение этих интенсивностей будет зависеть от концентрации анализируемого субстрата. В таком случае, в соответствии с радиометрической методикой измерений, для расчета концентрации анализируемого вещества не требуется калибрование детектируемого сигнала и знание концентрации молекул лиганда-сенсора в исследуемой системе, что представляет большой практический интерес.

4.7.2. Перенос энергии в комплексах симметричных краун-содержащих бисстириловых красителей

Симметричные бисстириловые красители **4.15a-d**, содержащие два фрагмента бензо-15-краун-5-эфира, способны образовывать комплексы с катионами магния состава 1:1, в которых один краун-эфирный фрагмент занят катионом магния, а второй – остается свободным. В результате два хромофора в комплексе становятся различными и, следовательно, в монокомплексах возможен перенос энергии.

Действительно, анализ изменений оптических спектров поглощения красителя **4.15d** в присутствии катионов Mg^{2+} позволил обнаружить следующую особенность. В спектрах поглощения монок комплексов $\text{L} \cdot \text{Mg}^{2+}$, в которых только один краун-эфирный фрагмент связан с катионом металла, присутствуют две близкорасположенные длинноволновые полосы, одна из которых относится к поглощению свободной, незакомплексованной части бисстирилового красителя, а вторая - к закомплексованной. При этом спектр флуоресценции монок комплекса имеет только одну полосу эмиссии, соответствующую флуоресценции незакомплексованной половины молекулы бисстирилового красителя (рисунок 4.62).



Наблюдаемое явление, также как и в предыдущих случаях, связано с переносом энергии в комплексах. Анализ кинетики релаксации возбужденного состояния комплекса $\mathbf{4.15d} \cdot \text{Mg}^{2+}$ позволил определить время τ_{FRET} , за которое происходит перенос энергии (260 фс) и его эффективность (99.6%). (схема 4.33, рисунок 4.63).

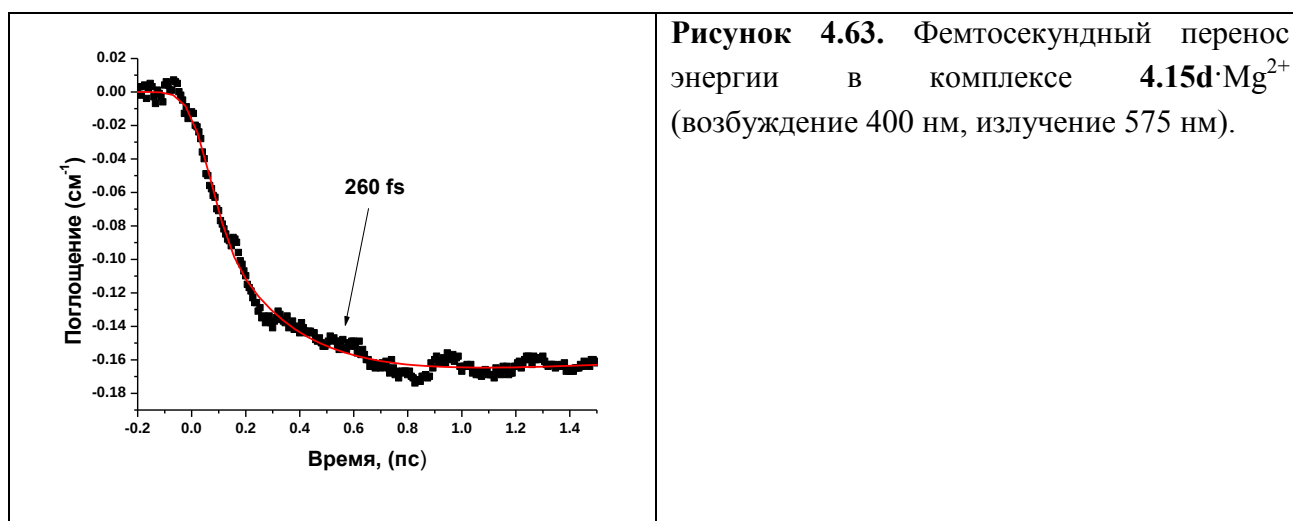
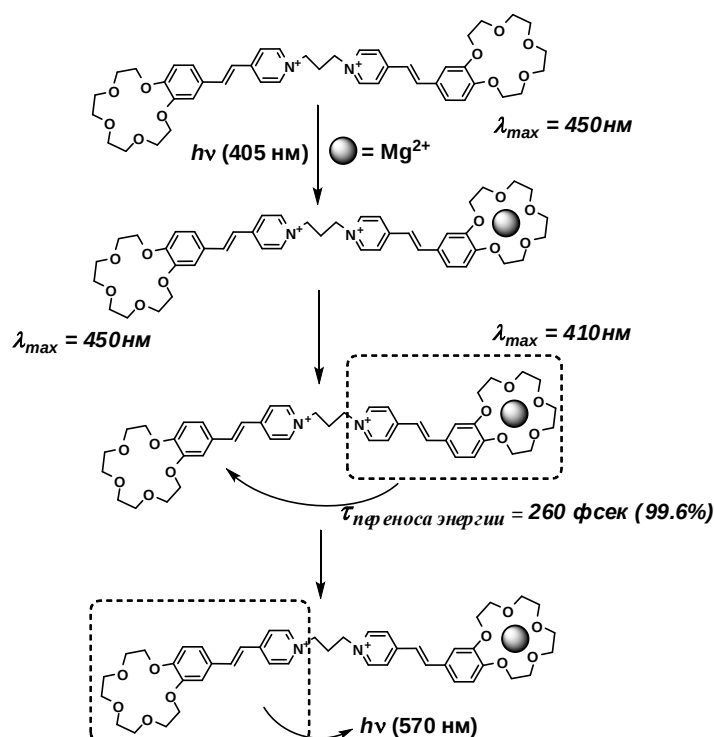


Схема 4.33.

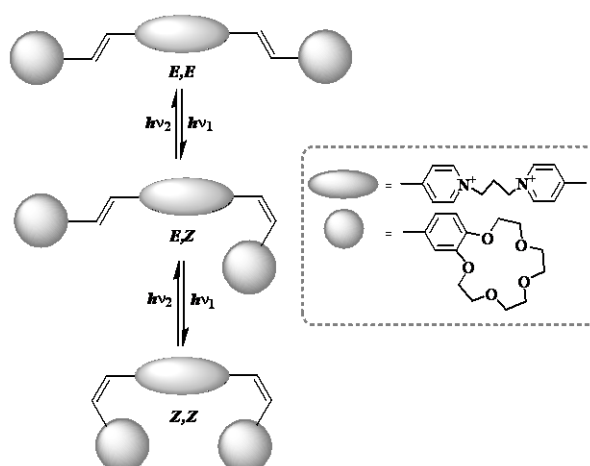


Таким образом, определены параметры фотоиндуцированного переноса энергии в комплексах с Mg^{2+} симметричных краун-содержащих бисстириловых красителей.

4.8. Фотохимические исследования краунсодержащих бисстириловых красителей и их комплексов с катионами щелочноземельных металлов.

Облучение лигандов **4.15a-d** светом с длиной волны 400-450 нм приводит к небольшому уменьшению интенсивности поглощения до достижения фотостационарного состояния. Наблюдаемые спектральные изменения связаны с протеканием обратимой фотохимической реакции *E,Z*-фотоизомеризации (схема 4.34).

Схема 4.34.



Аналогичный процесс изомеризации характерен для комплексов с катионами Mg^{2+} . Результаты фотолиза соединений **4.15a-d** в присутствии катионов Ba^{2+} зависят от структуры образующегося комплекса. Два стироловых фрагмента молекулы в сэндвичевом комплексе оказываются сближены друг с другом, однако расположение двойных связей не благоприятно для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (рисунок 4.43). Следовательно, можно предположить, что реакции фотоциклоприсоединения при облучении светом не будут наблюдаться, либо ее эффективность будет низка. Действительно, облучение сэндвичевых комплексов лигандов **4.15a,b,d** с катионами Ba^{2+} не приводит к заметным изменениям в спектрах поглощения (рисунок 4.64).

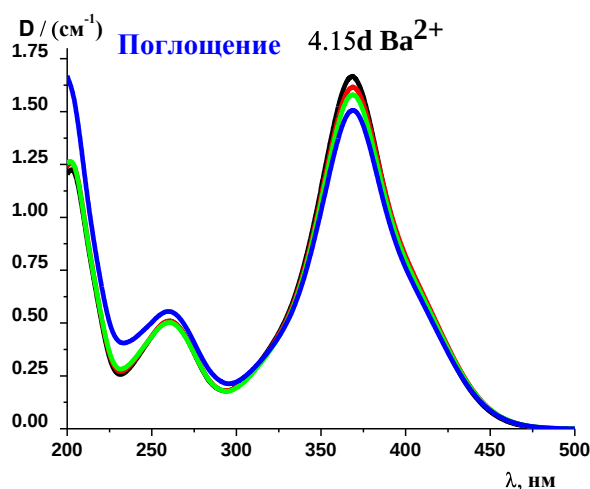


Рисунок 4.64. Спектры поглощения комплекса **4.15d**· Ba^{2+} до и после облучения, время облучения 15, 30, 60 мин, $\lambda = 365$ нм, $C_{\text{компл}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Только фотолиз комплекса **4.15c** с катионами Ba^{2+} сопровождается значительным уменьшением интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра и увеличением интенсивности поглощения в коротковолновой области (рисунок 4.65). Процесс завершается полностью после 2 ч облучения раствора комплекса красителя.

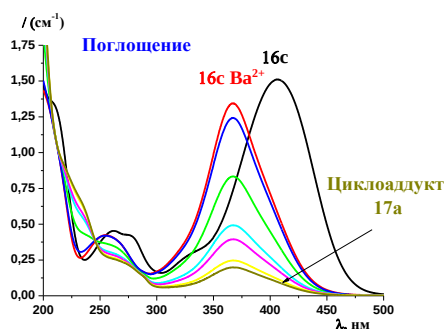


Рисунок 4.65. Спектры поглощения **4.15c** и комплекса **4.15c**· Ba^{2+} до облучения и после (циклоаддукт **17a**), время облучения 2, 17, 27, 37, 57, 72 мин, $\lambda = 365$ нм, $C_{\text{компл}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Анализ спектров ^1H ЯМР исходного **4.15c** и продукта фотолиза его бариевого

комплекса подтвердил образование циклобутана **17a** с выходом 97% (рисунок 4.66).

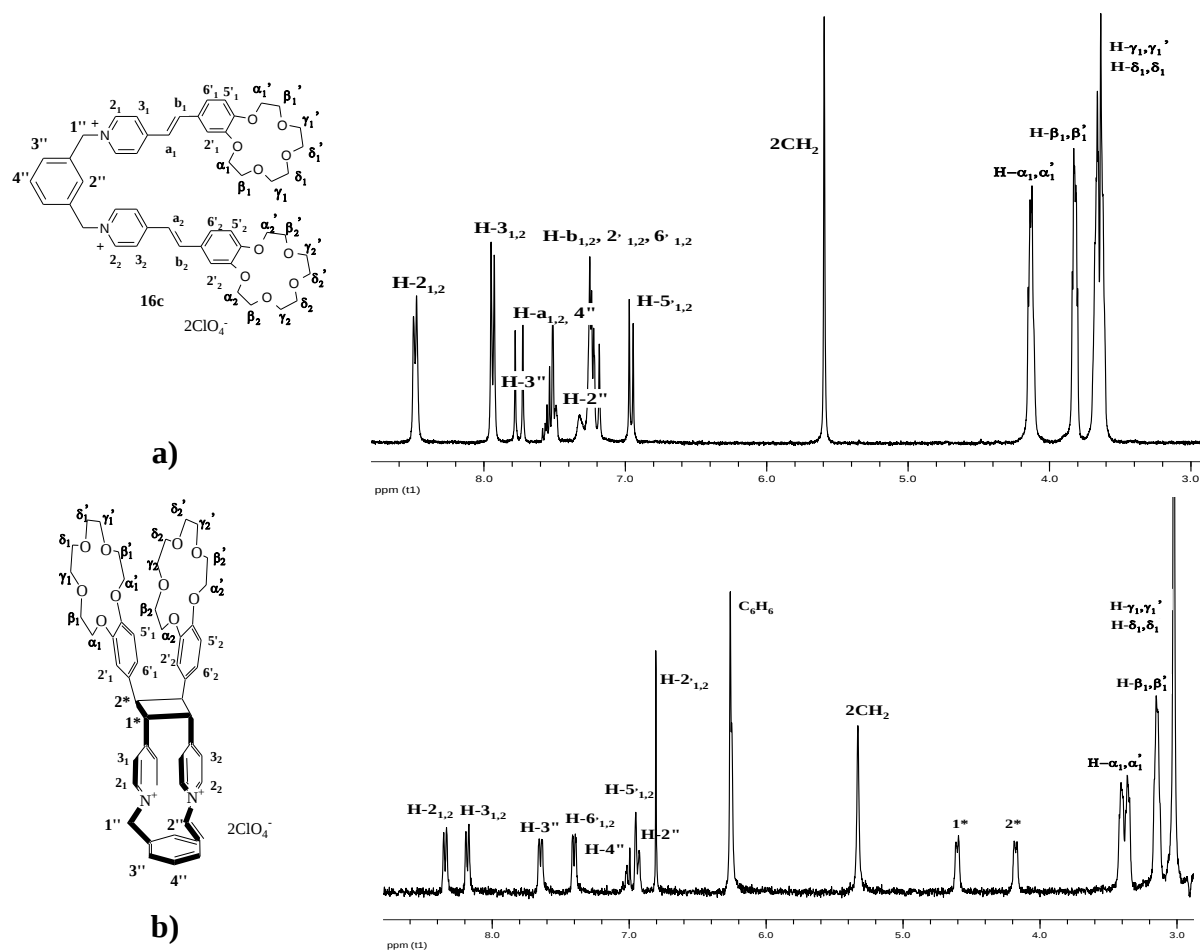
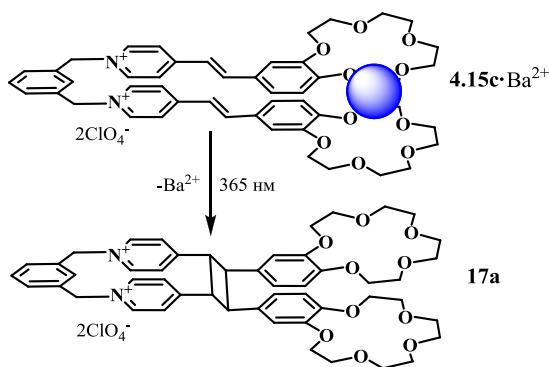


Рисунок 4.66. ^1H ЯМР-спектры бисстирилового красителя **4.15c** ($C_{4.15c} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) - (a) и продукта его фотооблучения – циклобутана **17a** – (b); CD_3CN , $T = 293$ К.

В спектре соединения **17a** отсутствуют сигналы протонов двойной $\text{C}=\text{C}$ связи и присутствуют два мультиплета протонов циклобутана. Наличие двух сигналов в спектре циклобутана указывает на симметричную структуру соединения. Если учесть, что образование циклобутанового производного происходит из *син*-комплекса типа сэндвич, можно с большой вероятностью предложить структуру образующегося в результате реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (схема 4.35).

Схема 4.35.



Таким образом, для краунсодержащих бисстириловых красителей **4.15a-d** и их магниевых комплексов обнаружено протекание обратимой фотохимической реакции *E,Z*-фотоизомеризации. В присутствии катионов бария красители **4.15a-d** образуют комплексы сэндвичевого типа. В зависимости от структуры лиганда в комплексах сэндвичевого типа возможно такое расположение стириловых фрагментов, которое является благоприятным для протекания реакции фотоциклоприсоединения.

Основное содержание главы 4 представлено в следующих работах:

1. Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Vedernikov A.I.; Gromov S.P.; Yescheulova O.V.; Alfimov M.V.; Woerner M.; Bossmann S.; Braun A.; Saltiel J. Thiacycrown Ether Substituted Styryl Dyes: Synthesis, Complex Formation and Multiphotochromic Properties. // J. Phys. Chem. A. - 2002. – V. 106. - No. 25. - P. 6213-6222.
2. Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Andriukhina E.N.; Gromov S.P.; Alfimov M.V. Cation-dependent photochromic properties of novel ditopic receptors. // Pure Appl. Chem. – 2003. - V. 75. - No. 8. - P. 1077-1084.
3. Е.В. Тулякова, О.А. Федорова, Ю.В. Фёдоров, Г. Йонушаускас, А.В. Анисимов. "Синтез, комплексообразование и оптические свойства 2, 4, 6- моно- и бисстирил-замещенных перхлоратов N-метилпиридиния, содержащих фрагменты бензо-15-краун-5-эфира." // Изв. АН, Сер. хим. – 2007. - № 11. – С. 2212-2223.
4. Тулякова Е.В.; Федорова О.А.; Федоров Ю.В.; Йонушаускас Г.; Кузьмина Л.Г.; Ховард Д.А.К.; Анисимов А.В. Синтез, комплексообразование, *E-Z*-фотоизомеризация азадитиакраунсодержащих стириловых красителей — новых оптических сенсоров на катионы ртути. // Изв. АН, Сер. хим. – 2007 – № 3. – С. 495-507.
5. Tulyakova E.V.; Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Jonusauskas G.; Anisimov A.V. Spectroscopic study of mono- and bis(styryl) dyes of the pyridinium series containing azathiacycrown ether residue. // J. Phys. Org. Chem. – 2008. – V. 21. – P. 372–380.
6. Tulyakova E.V.; Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Anisimov A.V. [2+2]-Photocycloaddition reaction of self-assembled crown-containing 2-styrylpyridinium perchlorate in a solid state. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2008. – V. 200. – P. 90–95.
7. Tulyakova E.V.; Vermeersch G.; Gulakova E.N.; Fedorova O.A.; Fedorov Y.V.; Micheau J.C.; Delbaere S. Metal ions drive thermodynamics and photochemistry of the bis(styryl) macrocyclic tweezer. // Chemistry - A European Journal – 2010. – V. 16. – Iss. 19. – P. 5661–5671.

8. Tulyakova E.; Delbaere S.; Fedorov Y.; Jonusauskas G.; Moiseeva A.; Fedorova O. Multimodal Metal Cation Sensing with Bis(macrocyclic) Dye. // *Chemistry - A European Journal* – 2011. – V. 17. – P. 10752–10762.
9. S. Delbaere, E.V. Tulyakova, E. Marmois, G. Jonusauskas, E.N. Gulakova, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Metal-ion induced FRET in macrocyclic dynamic tweezers. // *Tetrahedron* – 2013. – V. 69. – P. 8178-8185.
10. D.V. Berdnikova, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Azadithiacrown ether based ditopic receptors capable of simultaneous multi-ionic recognition of Ag^+ and Hg^{2+} // *Dyes and Pigments* – 2013. – V. 96. – P. 287-295.
11. Тулякова Е.В. Дизайн, синтез и исследования супрамолекулярных фоточувствительных систем, содержащих краун-соединения с различным сочетанием N, O, S – гетероатомов. / Рук. Федорова О.А., Федоров Ю.В. // Диссертация. – 2007. – 154 С.
12. Бердникова Д.В. Синтез и свойства моно- и бифотохромных систем на основе стирилового хроиномофора. / Рук. Федорова О.А., Федоров Ю.В. // Диссертация. – 2012. – 156 С.

ГЛАВА 5. Супрамолекулярные комплексы краунсодержащих гетарилфенилэтен с циклодекстринами.

Циклодекстрины (ЦД), водорастворимые циклические олигосахариды, состоящие из шести или более α -D-глюкопиранозных единиц, связанных между собой по (1,4)-положениям, способны образовывать комплексы включения (комплексы гость-хозяин) с различными органическими молекулами, обладающими соответствующей полярностью и размерами [308, 309]. Процесс комплексообразования определяется гидрофобными взаимодействиями, дисперсионными силами, диполь-дипольными взаимодействиями, образованием водородных связей, а также стерическими факторами [310]. При образовании комплексов включения с циклодекстринами физические и химические свойства молекул-гостей модифицируются. Например, достаточно часто наблюдается повышение растворимости в воде липофильных соединений и возрастание интенсивности флуоресценции ряда соединений в присутствии циклодекстринов, что уже привело к некоторым интересным аналитическим применениям [311-318].

Известно, что инкапсулирование в полость циклодекстрина позволяет менять реакционную способность молекул-гостей. Например, циклодекстрин является эффективной молекулярной ячейкой для проведения гидролиза амидов пенициллина и фениловых эфиров, расщепления диарилметилфосфатов, декарбоксилирования цианоацетатов, а также реакции Дильса-Альдера [319-326]. В циклодекстринах могут проводиться фотоиндуцированные превращения молекул-гостей, такие как реакция фотоизомеризации, фотовосстановления, фотодекарбоксилирования, фотоциклизации. Способность молекулы-гости к обратимой реакции *транс-цис*-фотоизомеризации открывает перспективы создания на основе соответствующих комплексов с циклодекстринами различных молекулярных устройств [323-331]. Как правило, в таких системах используются азобензолы, содержащие фотоактивную N=N-связь, хотя соединения с C=C-связью представляются более перспективными из-за их большей распространенности.

В качестве компонентов супрамолекулярных комплексов с циклодекстринами в данной работе были использованы краунсодержащие гетарилфенилэтены. Наличие краунэфирных фрагментов различной природы в молекулах гетарилфенилэтен определяет их сенсорные свойства по отношению к катионам металлов. Однако недостаточная растворимость этих соединений в воде затрудняет их использование. Можно ожидать, что образование

супрамолекулярных комплексов с циклодекстринами приведет к увеличению растворимости гетарилфенилэтанов и позволит увеличить величину оптического отклика при комплексообразовании. Присутствие фотоактивной C=C-связи в молекулах краунсодержащих гетарилфенилэтанов обеспечивает протекание под действием УФ-облучения реакции фотоизомеризации, фотоциклоприсоединения, а также, в ряде случаев, реакции окислительной электроциклизации. Очевидно, что поведение краунсодержащих гетарилфенилэтанов под действием УФ-облучения будет меняться в результате образования комплексов включения с циклодекстринами. Важным шагом на пути управления свойствами супрамолекулярных архитектур является изучение механизма комплексообразования, термодинамических характеристик комплексов и их фотохимического поведения.

В данной главе приводятся результаты исследования взаимодействия гость-хозяин между циклодекстринами и краунсодержащими гетарилфенилэтанами в воде с помощью методов электронной спектроскопии поглощения и флуоресценции и методов ЯМР с целью определения состава и структуры комплексов, их термодинамических характеристик и природы фотохимических превращений.

5.1. Объекты исследования.

В нашей работе в качестве молекул-хозяев были выбраны 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (HP- β -CD, схема 5.1), включающий семь D-глюкопиранозных фрагментов, содержащих гидроксипропильные группы в шестом положении, с которым был выполнен основной массив исследований, а также, для сравнения, β -циклодекстрин (β -CD) и 2-гидроксипропил- γ -циклодекстрин (HP- γ -CD). HP- β -CD является одним из наиболее интересных соединений среди циклических олигомеров глюкозы, способных к образованию супрамолекулярных комплексов включения по типу «гость - хозяин» с молекулами различных органических веществ. Наличие гидрофобной полости в сочетании с высокой растворимостью в воде, обусловленной гидрофильными спиртовыми группами, придает HP- β -CD уникальную способность к комплексообразованию в водных растворах. Введение гидроксипропильных групп в шестое положение глюкопиранозного фрагмента способствует увеличению растворимости циклодекстрина и создает дополнительные сайты связывания молекул-гостей.

В качестве молекул-гостей в супрамолекулярных комплексах с циклодекстринами были выбраны краунсодержащие гетарилфенилэтаны, представленные на схеме 5.2.

Схема 5.1.

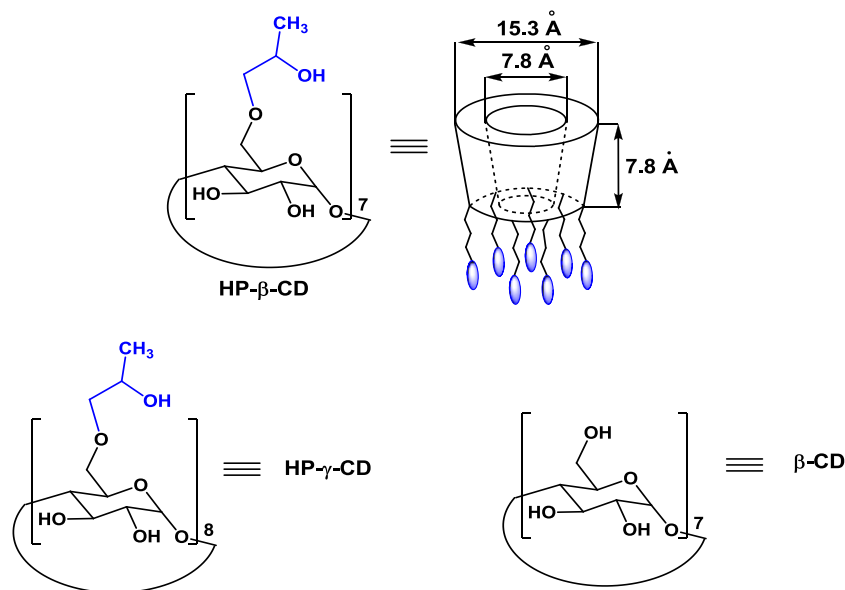
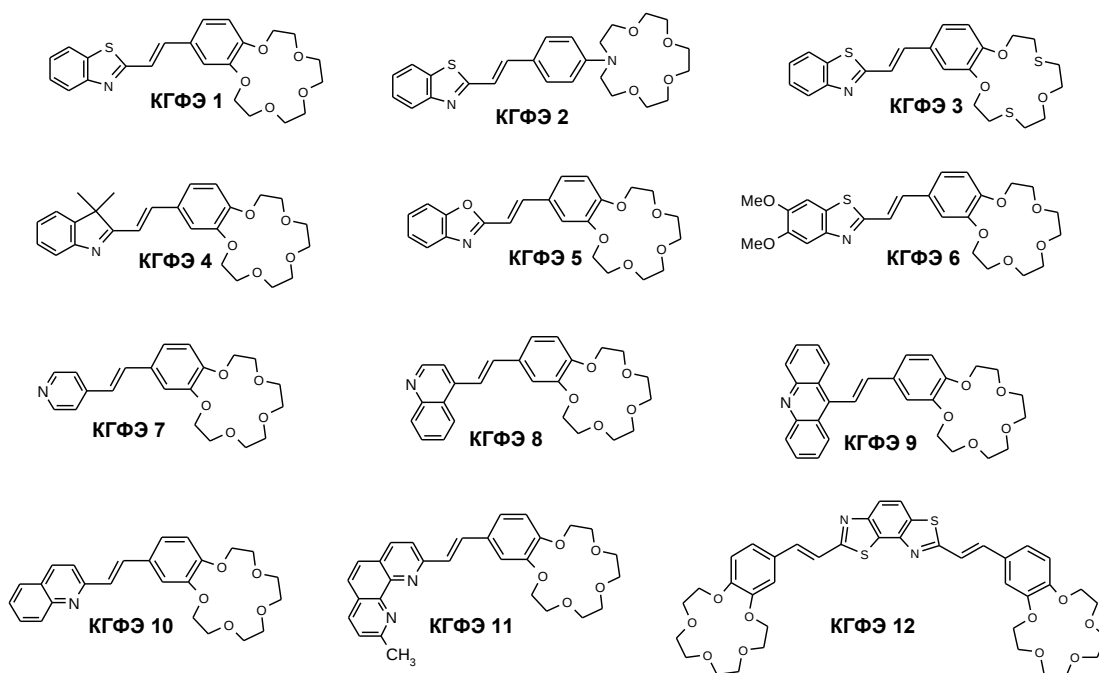


Схема 5.2.



КГФЭ 1, 4-11 имеют общую краунэфирную часть (бензо-15-краун-5) и различные гетероциклические фрагменты, КГФЭ 1-3 имеют одинаковые гетероциклические фрагменты и различающиеся природой краун-эфиров краунэфирные части. КГФЭ 12 содержит два фрагмента бензо-15-краун-5.

5.2. Спектральные свойства КГФЭ и их комплексов с НР-β-CD.

5.2.1. Электронные спектры поглощения КГФЭ 1.

Электронные спектры поглощения **КГФЭ 1** были записаны в 10^{-2} М водном растворе НР-β-CD, в этаноле, ацетонитриле и воде (Рисунок 5.1, Таблица 5.1).

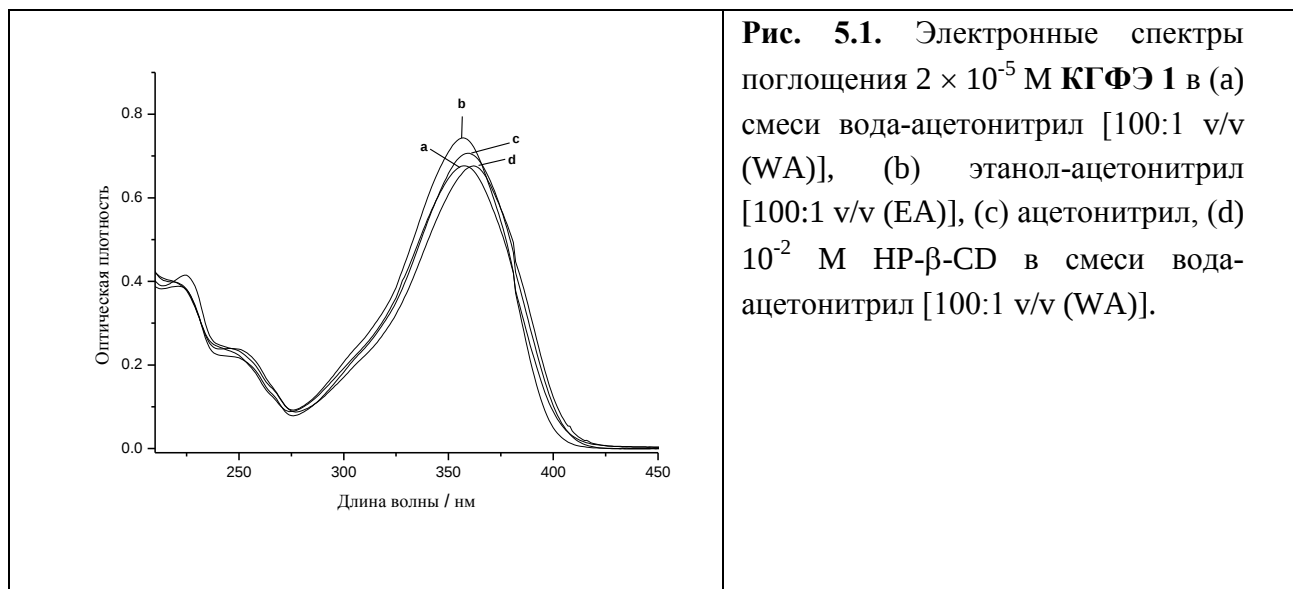


Рис. 5.1. Электронные спектры поглощения 2×10^{-5} М **КГФЭ 1** в (а) смеси вода-ацетонитрил [100:1 v/v (WA)], (b) этанол-ацетонитрил [100:1 v/v (EA)], (с) ацетонитрил, (d) 10^{-2} М НР-β-CD в смеси вода-ацетонитрил [100:1 v/v (WA)].

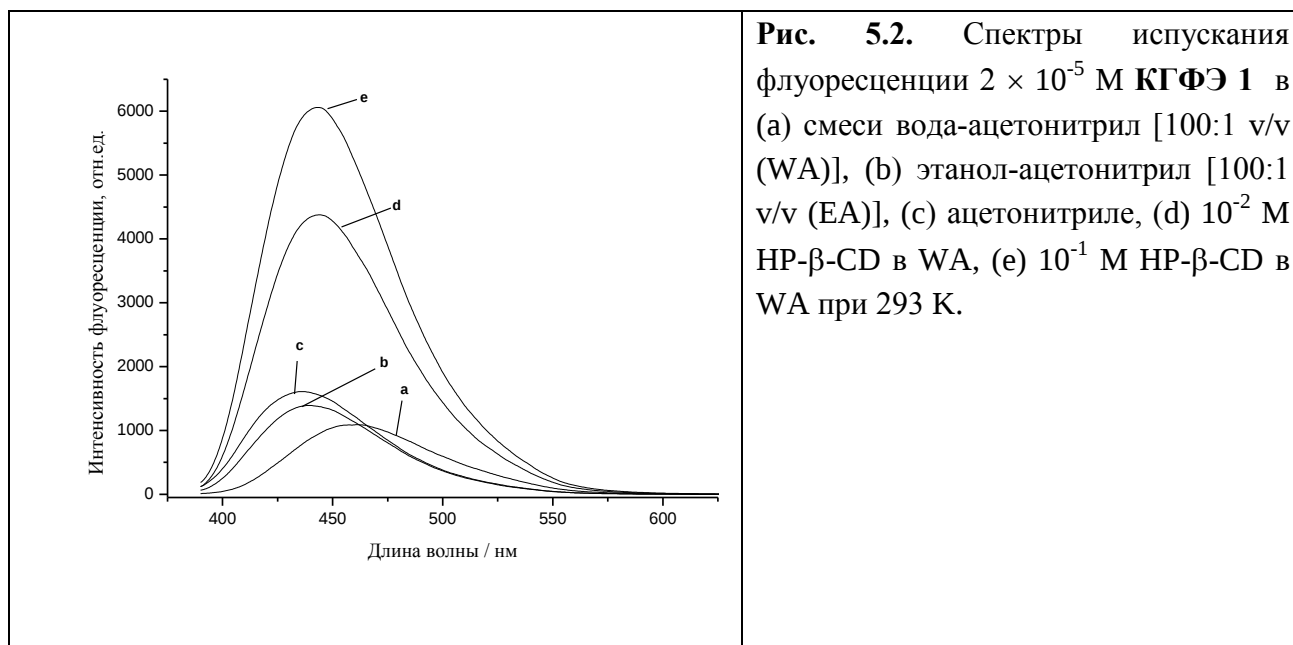
Таблица 5.1. Спектральные характеристики **КГФЭ 1**^a в различных растворителях.

Растворитель	Поглощение $\lambda/\text{нм}$ ($\epsilon_{\text{max}}/10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Флуоресценция		Стоксов сдвиг ^b / cm^{-1}	ϕ_F ^c
		$\lambda_{\text{ex}}/\text{нм}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{нм}$		
Вода	358 (3.4)	381sh	460.5	6217	0.0053
	250sh	343			
	222sh	246			
MeCN	357 (3.7)	375.5	439	5232	0.0069
	250sh	341.5			
	224 (2.1)	248			
EtOH	359 (3.5)	380.5	435.5	4893	0.0059
	250sh	339.5			
	221 (1.9)	248			
НР-β-CD (0.01 М) ^d	362 (3.4)	383	443.5	5076	0.027
	246 (1.2)	340.5			
	222sh	248sh			

^a Концентрация **КГФЭ 1** 2×10^{-5} М. ^b Стоксов сдвиг: $\nu_{\text{max}}^{\text{abs}} - \nu_{\text{max}}^{\text{em}}$. ^c Квантовые выходы флуоресценции записаны при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 366$ нм относительно раствора сульфата хинина в 0.5 М H_2SO_4 ($\phi_f = 0.55$). ^d Растворитель: вода-ацетонитрил (100:1 v/v).

Спектр поглощения **КГФЭ 1** в смеси вода-ацетонитрил [100:1 v/v (WA)] характеризуется интенсивной длинноволновой полосой с максимумом 358 нм и двумя менее интенсивными пиками в области 220-225 нм и 245-255 нм. Положение длинноволнового максимума поглощения и значение соответствующих молярных коэффициентов поглощения изменяется весьма незначительно в этаноле, ацетонитриле и водном растворе НР-β-CD. Так, например, положение длинноволновой полосы поглощения

КГФЭ 1 сдвигается всего на 4 нм в красную область при переходе от раствора в воде (358 нм) к раствору в присутствии НР-β-CD (362 нм). При переходе к растворам **КГФЭ 1** в ацетонитриле или этаноле наблюдается также незначительное увеличение молярных коэффициентов экстинкции по сравнению с соответствующими растворами в воде или водном НР-β-CD.



5.2.2. Спектры флуоресценции **КГФЭ 1**.

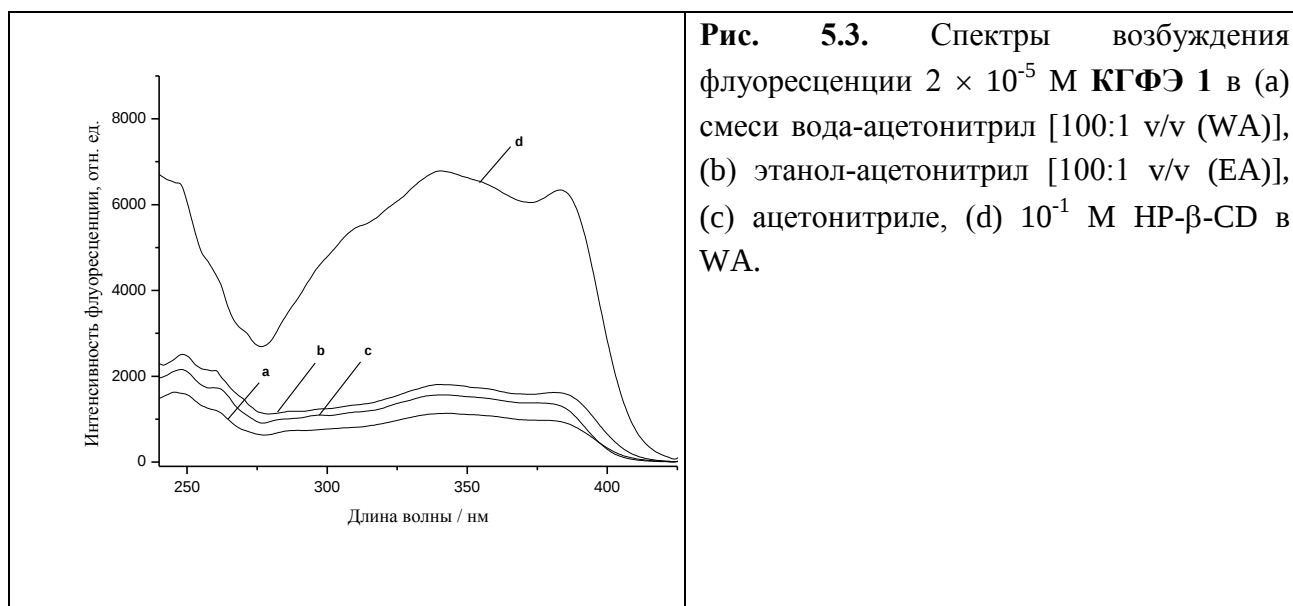
Спектры испускания и возбуждения флуоресценции **КГФЭ 1** в этаноле, ацетонитриле и в воде в присутствии и в отсутствии НР-β-CD приведены на рисунках 5.2 и 5.3.

Спектры возбуждения флуоресценции характеризуются плохо разрешенными полосами, расположенными в области 245-250 нм, 340-345 нм и 375-383 нм. Данные спектральные особенности очень близки в различных растворителях. Спектры испускания флуоресценции характеризуются наличием широкой бесструктурной полосы с максимумом 460.5 нм в воде, 435.5 нм в этаноле, 439 нм в ацетонитриле и 443.5 нм в водном растворе НР-β-CD. Как видно, при переходе от раствора **КГФЭ 1** в воде к водному раствору НР-β-CD наблюдается сдвиг максимума флуоресценции в синюю область спектра на 17 нм.

Квантовые выходы флуоресценции **КГФЭ 1** находятся в узком диапазоне между 0.0053 и 0.0069 в воде, этаноле и ацетонитриле, в то время как в 0.1 М НР-β-CD наблюдается 5-кратный рост квантового выхода флуоресценции по сравнению с водой (Таблица 5.1).

Данные результаты свидетельствуют об образовании комплексов включения между **КГФЭ 1** и НР-β-CD. В гидрофобной полости НР-β-CD молекула **КГФЭ 1** в значительной мере изолирована от взаимодействия с полярными молекулами воды, что приводит к уменьшению скорости безызлучательной релаксации возбужденного состояния и к

увеличению энергии возбужденного синглетного состояния, из которого происходит флуоресценция.



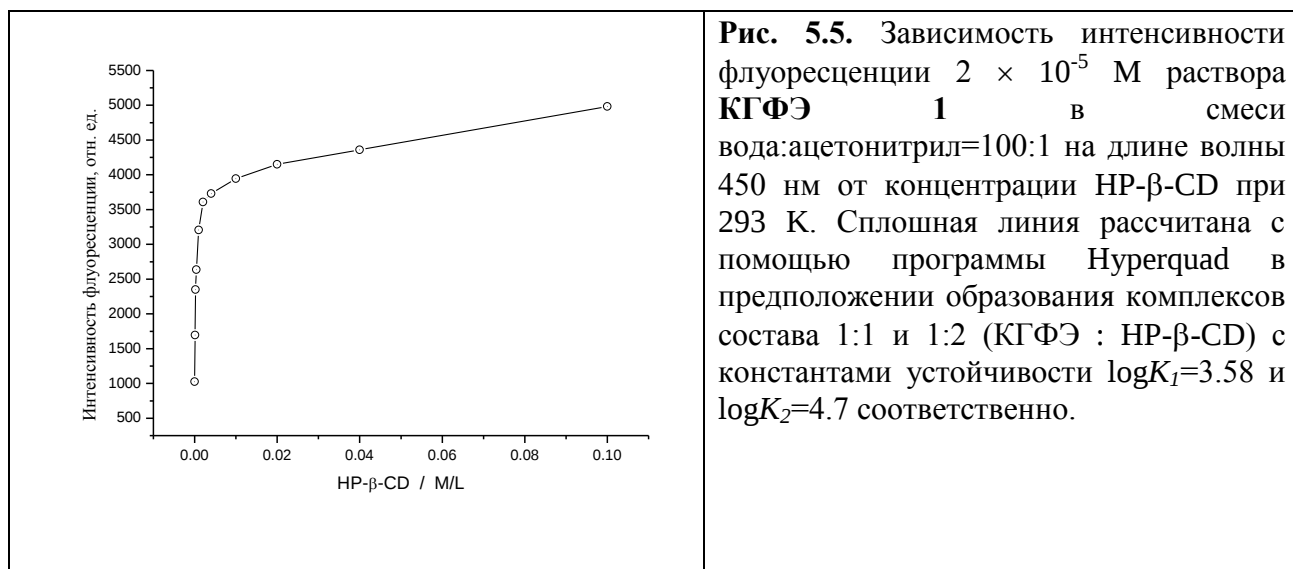
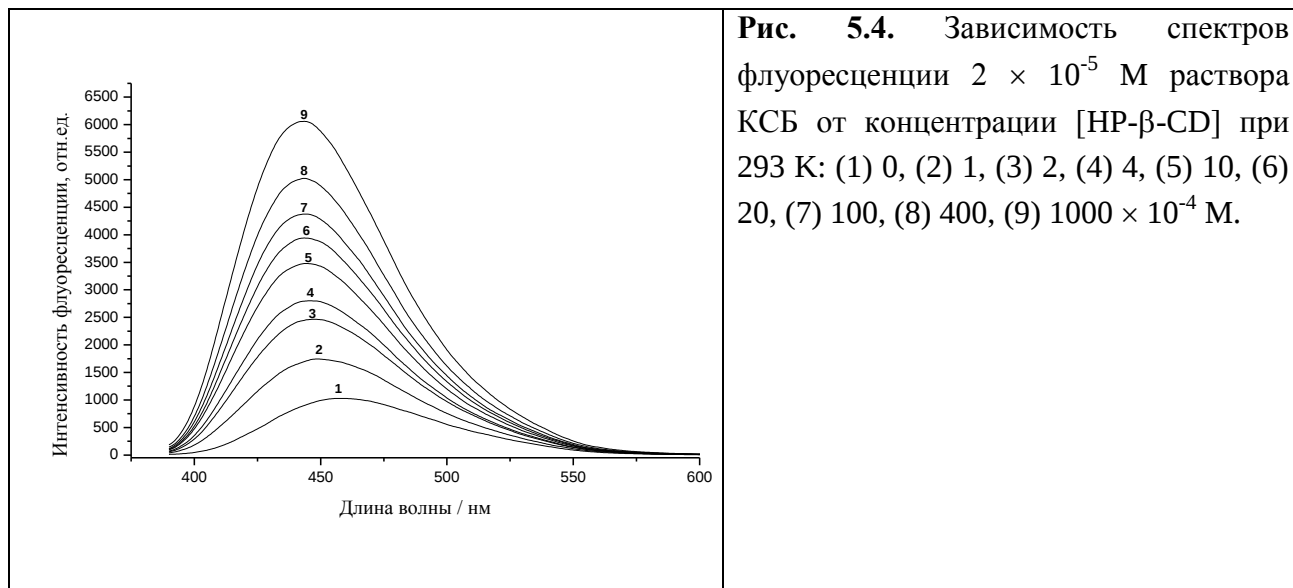
5.2.3. Влияние концентрации циклодекстрина

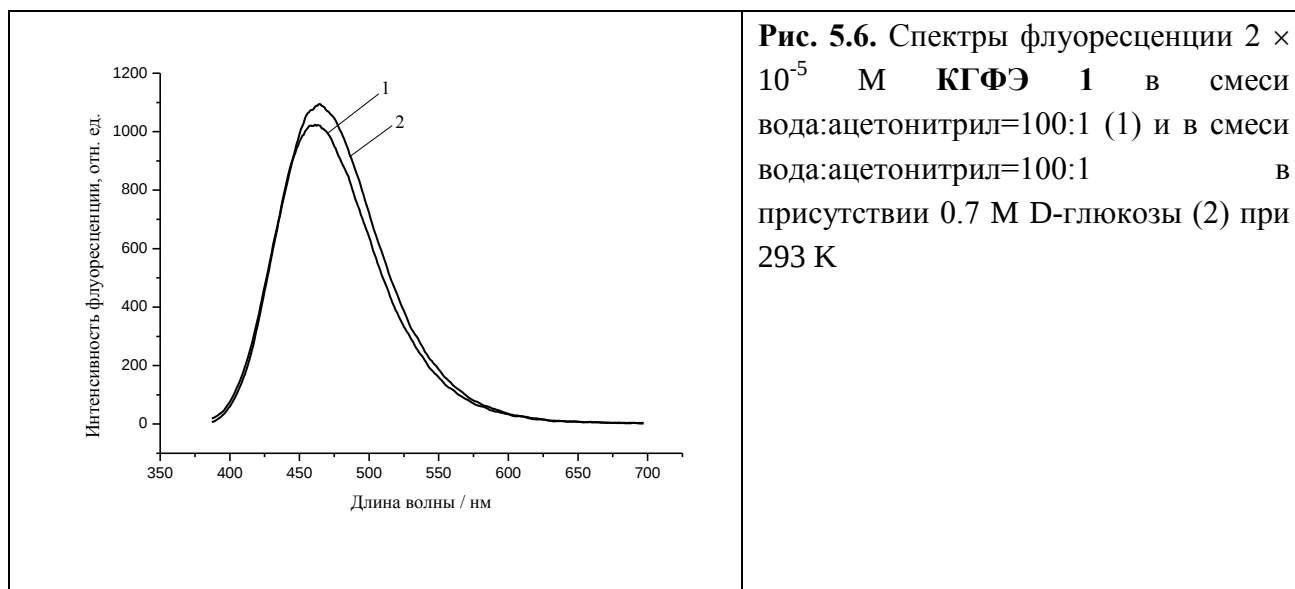
Нами было исследовано влияние на спектры поглощения и флуоресценции КГФЭ 1 добавок НР-β-CD в диапазоне концентраций от 0 до 0.1 М. Как уже отмечалось, добавление НР-β-CD приводит лишь к незначительному, на 4 нм, батохромному сдвигу максимума длинноволновой полосы поглощения при практически неизменном коэффициенте молярного поглощения (Таблица 5.1).

Влияние НР-β-CD на спектр флуоресценции КГФЭ 1 было изучено при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения. Интенсивность флуоресценции КГФЭ 1 возрастала при увеличении концентрации НР-β-CD, одновременно наблюдался сдвиг максимума флуоресценции от 460 до 443 нм (Рисунок 5.4, Таблица 5.1). Кривая зависимости интенсивности флуоресценции КГФЭ 1 на длине волны 460 нм от концентрации НР-β-CD приведена на рисунке 5.5. Возрастание интенсивности флуоресценции наиболее быстро происходит в интервале концентрации НР-β-CD от 0.0001 до 0.004 М. Однако дальнейшее увеличение концентрации НР-β-CD не приводит к выходу данной зависимости на плато, что было бы обычным при образовании только одного типа комплексов гость-хозяин. Вместо этого наблюдается дополнительный медленный рост интенсивности флуоресценции, что может свидетельствовать об образовании более чем одного типа комплексов.

Для того чтобы определить, являются ли наблюдаемые спектральные эффекты только результатом изменения свойств растворителя при высоких концентрациях НР-β-CD, мы

исследовали влияние на спектральные характеристики **КГФЭ 1** D-глюкозы в высоких концентрациях. Установлено, что D-глюкоза при концентрации 0.7 М оказывает лишь незначительное влияние на положение и интенсивность полосы флуоресценции **КГФЭ 1** по сравнению с аналогичным влиянием 0.1 М HP-β-CD. Действительно, максимум полосы испускания флуоресценции **КГФЭ 1** в присутствии 0.7 М D-глюкозы оказался сдвинут в красную область спектра всего на 3 нм, а интенсивности флуоресценции при этом выросла только на 7 % (Рисунок 5.6). Полученный результат подтверждает образование комплексов включения между **КГФЭ 1** и HP-β-CD.





5.2.4. Стехиометрия и константы устойчивости комплексов включения

По зависимости интенсивности флуоресценции КГФЭ **1** от концентрации HP-β-CD были определены стехиометрия комплексов включения и их константы устойчивости.

Для получения информации о стехиометрии комплексов был использован метод линейного регрессионного анализа Бенеси-Хильдебранда. В случае комплексов стехиометрии 1:1 зависимость интенсивности флуоресценции КГФЭ **1** от концентрации HP-β-CD выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{F_\infty - F_0} + \frac{1}{(F_\infty - F_0) \cdot K_1 \cdot [\text{HP} - \beta - \text{CD}]_0} \quad (1)$$

Для комплексов стехиометрии 1:2 применимо следующее уравнение:

$$\frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{F_\infty - F_0} + \frac{1}{(F_\infty - F_0) \cdot K_2 \cdot [\text{HP} - \beta - \text{CD}]_0^2} \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) F_0 и F_∞ - интенсивность флуоресценции КГФЭ **1** в отсутствии HP-β-CD и при полном связывании с HP-β-CD соответственно, а F - интенсивность флуоресценции при текущей концентрации HP-β-CD. $[\text{HP} - \beta - \text{CD}]_0$ - исходная концентрация HP-β-CD, K_1 и K_2 - константы устойчивости комплексов 1:1 и 1:2 соответственно. Для стехиометрии 1:1 должна выполняться линейная зависимость $1/(F - F_0)$ от $1/[\text{HP} - \beta - \text{CD}]_0$, тогда как для стехиометрии 1:2 - линейная зависимость $1/(F - F_0)$ от $1/[\text{HP} - \beta - \text{CD}]_0^2$. На рисунках 5.7 и 5.8 представлены зависимости, полученные при обработке экспериментальных данных по уравнениям (1) и (2).

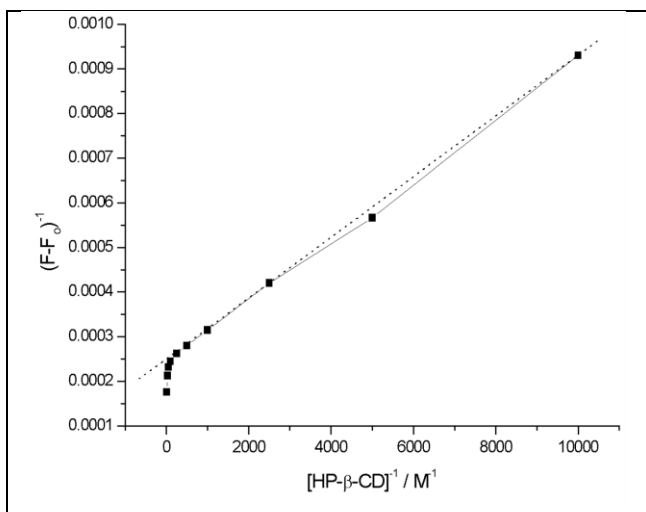


Рис. 5.7. Диаграмма Бенеси-Хилдебранда для комплексообразования **КГФЭ 1** с HP-β-CD при 20 °C в предположении стехиометрии **КГФЭ 1**:HP-β-CD=1:1.

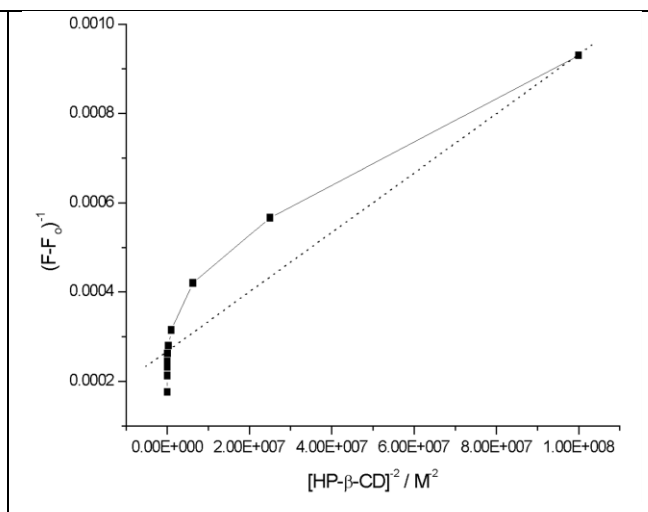
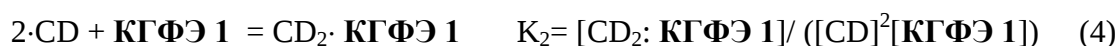
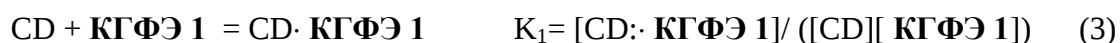


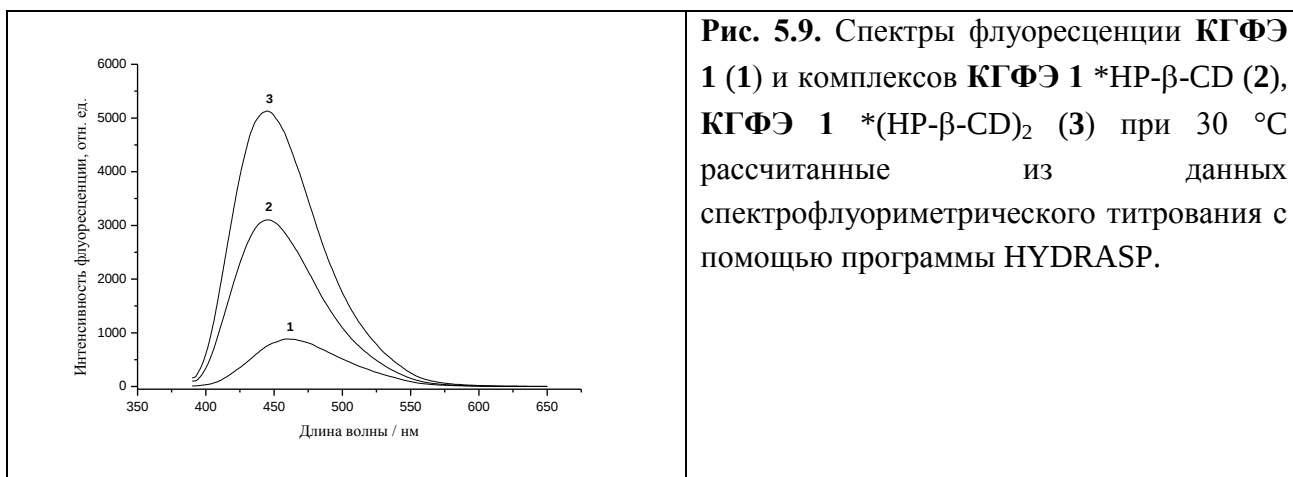
Рис. 5.8. Диаграмма Бенеси-Хилдебранда для комплексообразования **КГФЭ 1** с HP-β-CD при 20 °C в предположении стехиометрии **КГФЭ 1**:HP-β-CD=1:2.

Типичная линейная зависимость была получена только для уравнения (1) в диапазоне концентраций 0.0001 – 0.004 М HP-β-CD, что свидетельствует об образовании комплексов 1:1 между **КГФЭ 1** и HP-β-CD (Рисунок 5.7). Однако в диапазоне концентраций 0.004 – 0.1 М HP-β-CD линейная зависимость для уравнения (1) уже не сохраняется, по-видимому, из-за последовательного образования комплексов состава 1:1 и 1:2. Предположение о возможности образования комплексов состава 1:2 кажется обоснованным, если сравнить размеры и структуру молекул **КГФЭ 1** и полости HP-β-CD. Внутренний диаметр полости HP-β-CD составляет около 7 Å, а ее высота - 8 Å. Согласно расчетам с использованием полуэмпирического метода AM1, молекула **КГФЭ 1** имеет длину около 19 Å и ширину от 5 до 8 Å. Следовательно, так как только половина молекулы **КГФЭ 1** может поместиться в полости HP-β-CD, такое простое геометрическое рассмотрение подтверждает возможность образования двух типов комплексов состава 1:1 и 1:2 соответственно.

Расчет констант устойчивости комплексов включения из данных спектрофлуориметрического титрования **КГФЭ 1** раствором HP-β-CD проводился с использованием программы HYPERQUAD2000. Во внимание принимались комплексы, образующиеся согласно уравнениям (3) и (4):



Спектры флуоресценции комплексов были рассчитаны исходя из данных титрования и найденных значений констант устойчивости с помощью программы HYDRASP, входящей в состав пакета программ HYPERQUAD2000 (Рисунок 5.9).



5.2.5. Влияние температуры

Нами было изучено влияние температуры на спектры флуоресценции комплекса **КГФЭ 1**: HP-β-CD и его термодинамические характеристики в диапазоне 10-40 °C. Структура и положение спектров флуоресценции при изменении температуры сохраняются неизменными, однако с ростом температуры наблюдается небольшое уменьшение интенсивности флуоресценции. Установлено, что при изменении температуры от 10 до 40 °C значение константы устойчивости комплекса 1:1 уменьшается от $\log K_1 = 3.64$ до $\log K_1 = 3.47$ (Таблица 5.2).

Для нахождения термодинамических параметров комплексообразования было использовано уравнение Вант-Гоффа (Рисунок 5.10). Было найдено, что значение энтальпии образования (ΔH°) комплекса **КГФЭ 1**: HP-β-CD составляет $-9.16 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что процесс комплексообразования является экзотермическим. Положительное значение энтропии образования ($\Delta S^\circ = 37.3 \pm 3.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) означает, что при комплексообразовании возрастает разупорядоченность, вероятно из-за вклада молекул воды. Можно ожидать, что процесс образования комплексов включения сопровождается высвобождением молекул воды, первоначально связанных как молекулами HP-β-CD, так и молекулами **КГФЭ 1**. Свободная энергия Гиббса при 298 K отрицательна, что свидетельствует о том, что образование комплексов включения энергетически выгодно.

Таблица 5.2. Влияние температуры на K для реакции комплексообразования **КГФЭ 1** с HP-β-CD.

T / °C	Log K_1	Log K_2
10	3.637+-0.01	4.8+-0.15
20	3.578+-0.01	4.7+-0.15
30	3.546+-0.01	4.7+-0.15
40	3.467+-0.01	4.8+-0.15

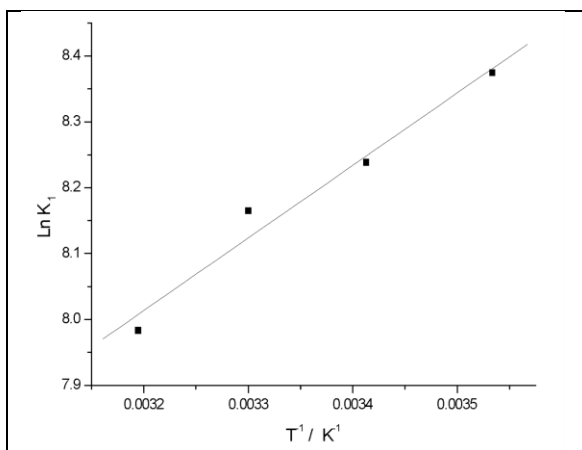


Рис. 5.10. Диаграмма Вант-Гоффа для комплекса включения **КГФЭ 1**: НР-β-CD.

5.2.6. Предполагаемая молекулярная структура комплекса КГФЭ 1:НР-β-CD

Простейшая оценка возможной молекулярной структуры комплекса включения **КГФЭ 1**:НР-β-CD может быть сделана на основе рассмотрения размеров и дипольных моментов составляющих комплекс частиц. Размеры полости НР-β-CD должны быть близки размерам полости β-CD (длина 7.9 Å и внутренний диаметр 7.8 Å) [309]. Молекулярная структура **КГФЭ 1** была оптимизирована с помощью программы Nuclecherm с использованием полуэмпирического метода AM1 (Рисунок 5.11). Избранные межатомные расстояния и торсионные углы **КГФЭ 1** приведены в Таблице 5.3.

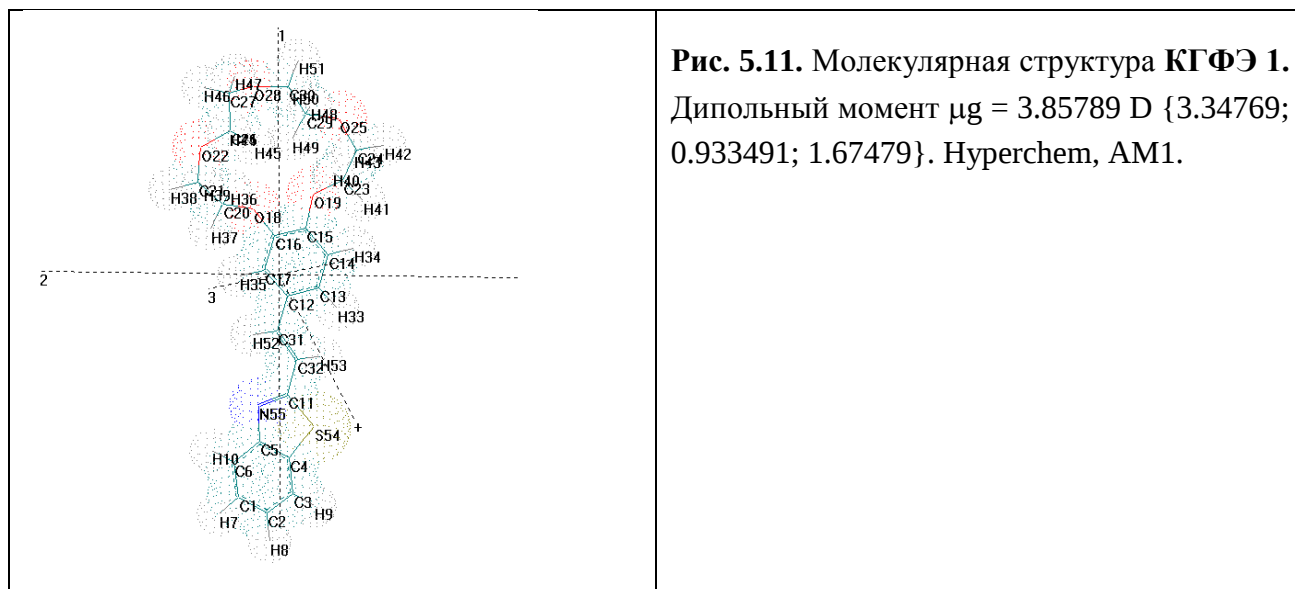
Таблица 5.3 Избранные геометрические размеры **КГФЭ 1**^a

Межатомное расстояние ^b / Å		Торсионный угол ^b /°	
H8...H51	18.7946	C5-N55-C11-C32	179.3
H8...O19	13.7355	C4-S54-C11-C32	-179.4
H8...O18	12.9449	N55-C11-C32-C31	0.935
H9...H10	5.0424	C11-C32-C31-C12	-178.2
H34...H35	5.0109	C12-C17-C16-O18	173.4
H37...H41	6.0516	C17-C16-O18-C20	74.9
H38...H42	8.5049	C14-C15-O19-C23	67.9

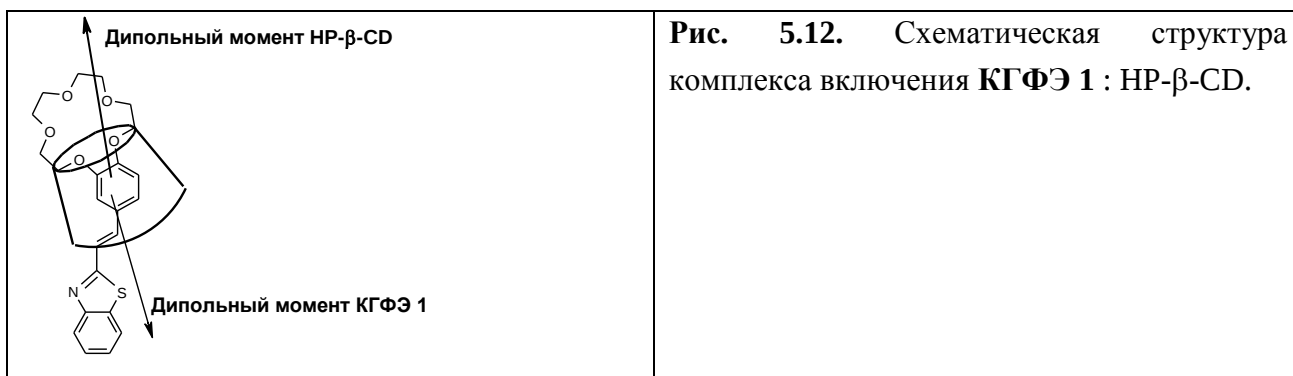
^a Рассчитано с помощью метода AM1. ^b Нумерация атомов соответствует нумерации на Рис.5.11.

Сравнение размеров молекулы **КГФЭ 1** и полости НР-β-CD показало, что из-за своей длины [$r(\text{H}_8\text{-H}_{51}) = 18.79 \text{ Å}$] молекула **КГФЭ 1** может быть включена в НР-β-CD только аксиально. Межатомные расстояния, соответствующие ширине [$r(\text{H}_{34}\text{-H}_{35}) = 5.01 \text{ Å}$, $r(\text{H}_9\text{-H}_{10}) = 5.04 \text{ Å}$] некраунированной части **КГФЭ 1**, позволяют молекуле быть включенной в полость НР-β-CD. С другой стороны, ширина краун-эфирного фрагмента [$r(\text{H}_{38}\text{-H}_{42}) = 8.5 \text{ Å}$] превышает внутренний диаметр полости НР-β-CD, поэтому включение этого фрагмента в полость НР-β-CD либо невозможно, либо, учитывая гибкость краун-эфира, существенно

затруднено из-за стерических ограничений. Поскольку длина молекулы **КГФЭ 1** превышает глубину полости HP- β -CD, **КГФЭ 1** может быть включен внутрь этой полости только частично при образовании комплекса состава 1:1. Принимая во внимание рассчитанную длину молекулы **КГФЭ 1**, можно сделать вывод о возможности взаимодействия второй молекулы HP- β -CD с комплексом **КГФЭ 1**:HP- β -CD с образованием комплекса **КГФЭ 1**:(HP- β -CD)₂.



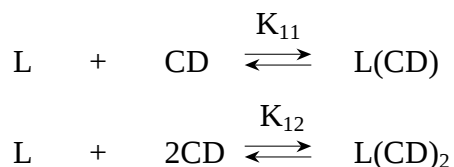
Мы также рассчитали значение дипольного момента **КГФЭ 1** в основном состоянии (μ_g), равное 3.86 D. В комплексе включения диполь **КГФЭ 1**, по-видимому, должен быть ориентирован противоположно диполю HP- β -CD для того, чтобы диполь-дипольное взаимодействие было максимальным. Упрощенная схематичная структура комплекса **КГФЭ 1**:HP- β -CD представлена на Рисунке 5.12. В комплексе **КГФЭ 1**:HP- β -CD можно ожидать образование дополнительных водородных связей между атомами кислорода краун-эфира и гидроксипропильными заместителями HP- β -CD, что может быть важным фактором стабилизации комплекса. Действительно, значение константы комплексообразования комплекса **КГФЭ 1**:HP- β -CD достаточно высоко ($K_1 = 3800$ M⁻¹) по сравнению с константами устойчивости незамещенного циклодекстрина с другими гетероароматическими молекулами, такими как незамещенный бензофенотиазин [332].



5.3. Комплексообразование КГФЭ 1-12 с циклодекстринами: состав и устойчивость комплексов.

Комплексообразование **КГФЭ 1-12** с циклодекстринами в воде было изучено с использованием методов UV-Vis спектроскопии и флуоресценции. Было установлено, что **КГФЭ 1-12** в водных растворах образуют устойчивые комплексы с циклодекстринами (β-циклодекстрин, гидроксипропил-β-циклодекстрин, гидроксипропил-γ-циклодекстрин). Процесс комплексообразования во всех случаях практически не оказывает влияния на спектры поглощения соответствующих лигандов, однако при этом наблюдается изменение квантового выхода флуоресценции и небольшой сдвиг положения максимума в спектрах флуоресценции. Инкапсулирование молекул лигандов в молекулярные ячейки циклодекстрина ограничивает подвижность лиганда, понижая константу скорости безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Это приводит к увеличению доли излучательной релаксации и повышению квантового выхода флуоресценции лигандов в составе комплексов. Такое поведение было обнаружено для **КГФЭ 1-8, 10,11**. Однако для **КГФЭ 9,12** наблюдалось понижение квантового выхода флуоресценции при взаимодействии с HP-β-CD. По-видимому, **КГФЭ 9,12** из-за наличия слишком объемных концевых групп в данных молекулах не могут размещаться внутри полости циклодекстрина и образуют комплексы, в которых HP-β-CD взаимодействует с **КГФЭ 9,12** только благодаря наличию гидроксипропильных групп.

Зависимости спектров флуоресценции **КГФЭ 1-11** от концентрации HP-β-CD в воде были использованы для расчета значений констант устойчивости образующихся комплексов с помощью программы “Hyperquad 1.0” (Рисунки 5.13-5.17, S5.1-S5.6). При расчете учитывали возможность образования комплексов согласно следующим схемам:



где CD = циклодекстрин, L = **КГФЭ 1-11**.

Полученные значения констант комплексообразования **КГФЭ 1-11** с НР- β -CD представлены в Таблице 5.4. Значения констант комплексообразования **КГФЭ 1** с циклодекстринами различного строения (β -CD, НР- β -CD и НР- γ -CD) представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.4. Константы устойчивости комплексов **КГФЭ 1-11** с НР- β -CD в воде при 20°C.

	Log K ₁₁	LogK ₁₂
КГФЭ 1	3.58±0.01	4.7±0.15
КГФЭ 2	4.05±0.01	5.26±0.03
КГФЭ 3	1.58±0.07	-
КГФЭ 4	2.99±0.01	4.05±0.2
КГФЭ 5	3.29±0.015	4.7±0.2
КГФЭ 6	3.56±0.01	4.1±0.15
КГФЭ 7	2.56±0.04	-
КГФЭ 8	3.07±0.06	-
КГФЭ 9	2.64±0.12	-
КГФЭ 10	3.04±0.05	-
КГФЭ 11	1.79±0.07	-

Анализ результатов, представленных в Таблице 5.4, показал, что в случае **КГФЭ** с краунэфирными фрагментами различной природы и одинаковой гетероциклической частью наиболее прочные комплексы с НР- β -CD образуют **КГФЭ 1** и **КГФЭ 2**, содержащие бензокраунэфирный и фенилазакраунэфирный фрагменты, соответственно, в то время как введение в молекулу **КГФЭ 3** бензодитиакраунэфирного фрагмента приводит к существенному снижению устойчивости комплекса и изменению стехиометрии комплексообразования. По видимому, гидроксипропильные группы НР- β -CD образуют водородные связи с атомами кислорода краун-эфирных групп, а частичная их замена на атомы серы уменьшает вклад водородных связей в устойчивость комплексов. Снижение устойчивости комплексов наблюдается также для комплексов **КГФЭ 9,11**, имеющих объемные гетероциклические заместители, что может быть связано со стерическими проблемами.

Таблица 5.5. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов **КГФЭ 1** с циклодекстринами в воде при 20 С.

Лиганд		β -CD	HP- β -CD	HP- γ -CD
КГФЭ 1	LogK ₁₁	2.68±0.07	3.58±0.01	3.40±0.09
	LogK ₂₁ (2CD:КГФЭ)	Нет комплекса	4.7±0.15	4.75±0.13

Как следует из результатов, представленных в Таблице 5.5, наиболее прочные комплексы **КГФЭ 1** образует с циклодекстринами, модифицированными путем введения в молекулу гидроксипропильных групп.

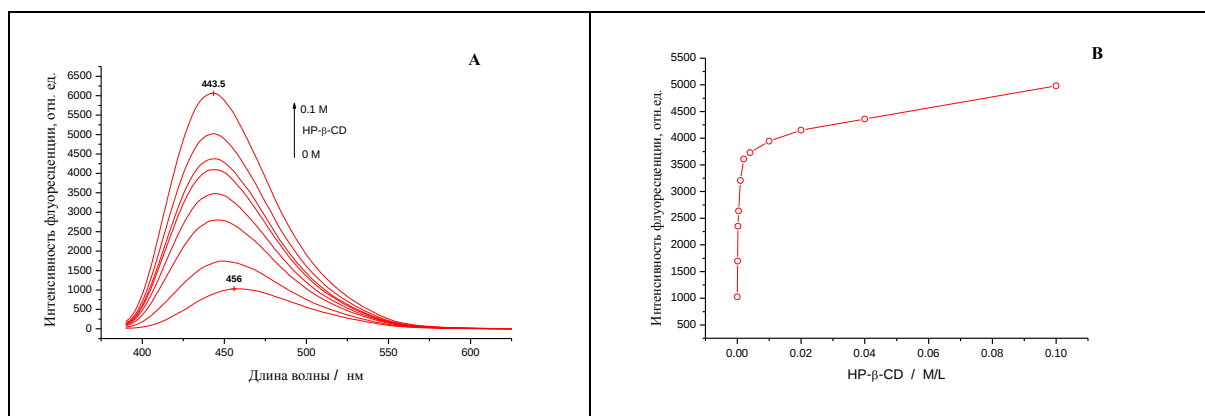


Рис.5.13. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ 1 в воде в зависимости от концентрации HP- β -CD (0÷0.1M). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм (А). Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 456 нм от концентрации HP- β -CD (В).

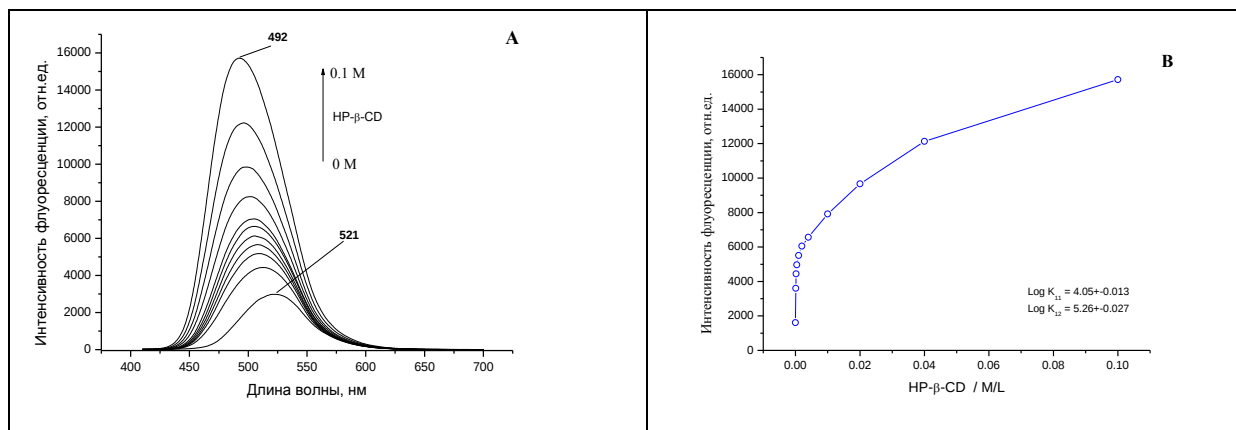


Рис.5.14. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ 2 в воде в зависимости от концентрации HP- β -CD (0÷0.1M). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм (А). Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 521 нм от концентрации HP- β -CD (В).

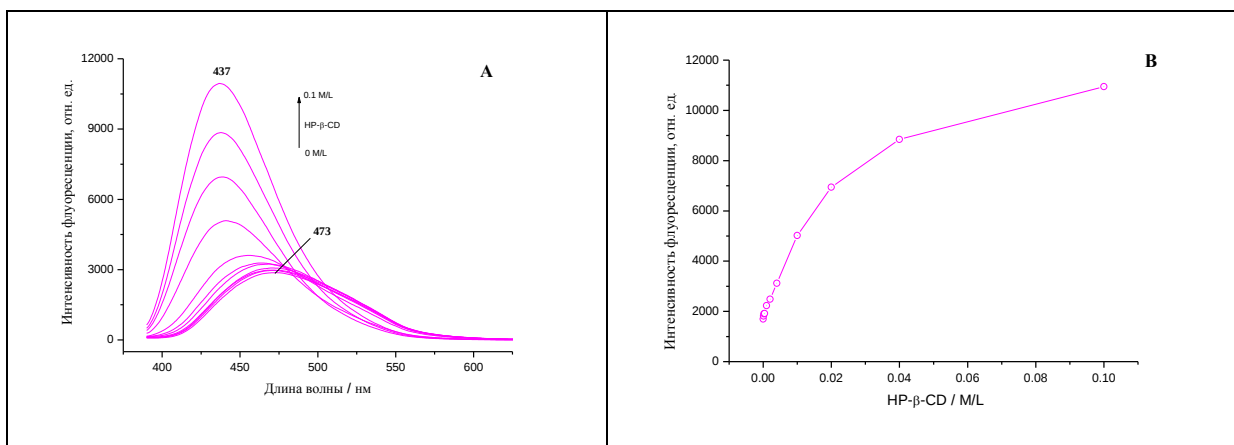


Рис.5.15. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **3** в воде в зависимости от концентрации HP-β-CD (0÷0.1M). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм (А). Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 437 нм от концентрации HP-β-CD (В).

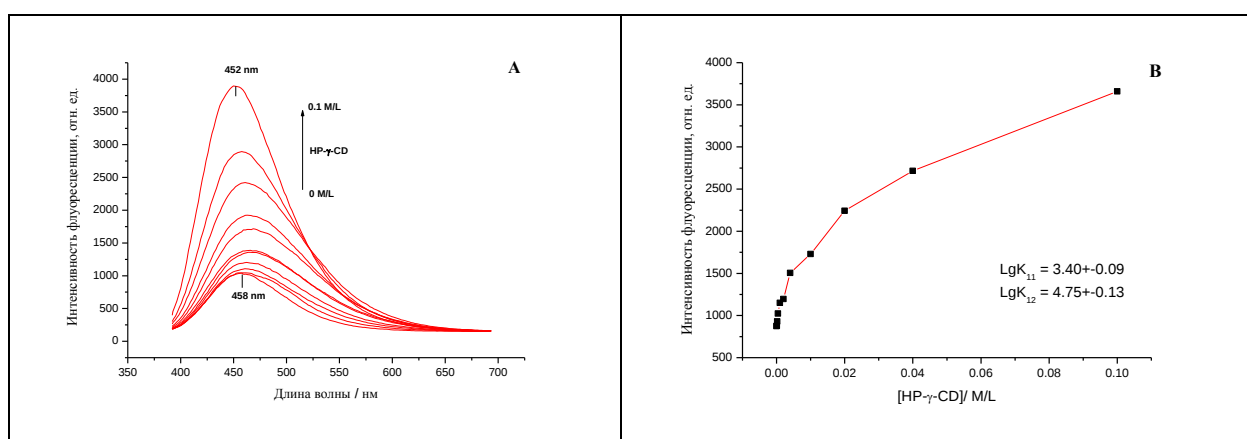


Рис.5.16. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **1** в воде в зависимости от концентрации HP-γ-CD (0÷0.1M). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм (А). Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 452 нм от концентрации HP- γ-CD (В).

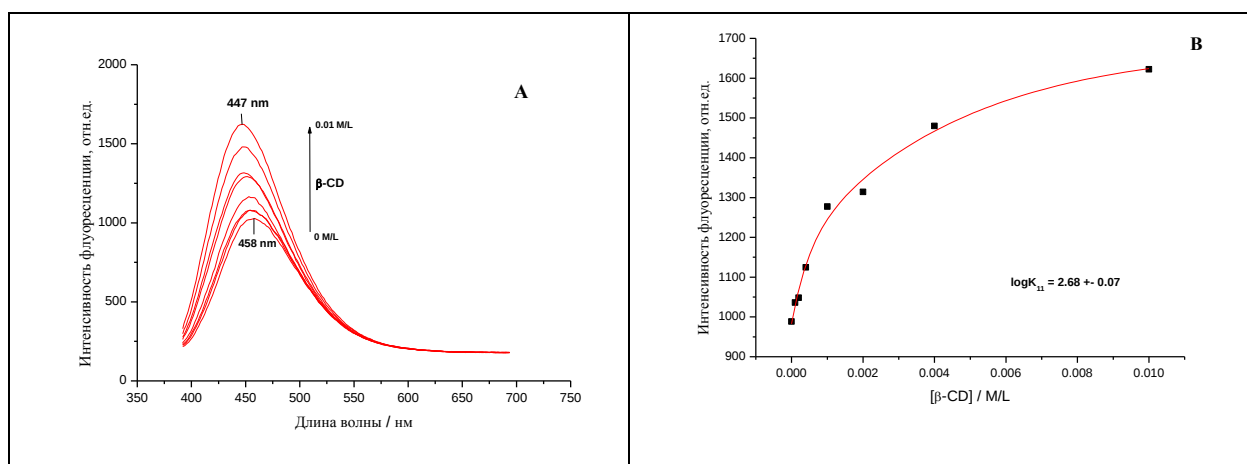


Рис.5.17. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **1** в воде в зависимости от концентрации β-CD (0÷0.01M). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм (А). Зависимость интенсивности флуоресценции на длине волны 458 нм от концентрации β-CD (В).

5.4. Фототрансформация комплексов КГФЭ 1,10 с НР-β-CD.

Наличие фотоактивных С=С-связей в молекулах **КГФЭ 1-12** обеспечивает возможность протекания нескольких фотохимических реакций под действием света: цис-транс-фотоизомеризации, фотоциклоприсоединения, электроциклической реакции. В комплексах **КГФЭ** с НР-β-CD наиболее вероятными должны быть реакции транс-цис-фотоизомеризации и электроциклизации, а реакция фотоциклоприсоединения будет невозможна из-за стерических ограничений.

Мы исследовали фотопревращения лигандов в комплексах с циклодекстрином НР-β-CD на примере **КГФЭ 1,10**.

При поглощении света с длиной волны $\lambda = 365$ нм в комплексе **КГФЭ**·НР-β-CD наблюдается уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения и сдвиг максимума этой полосы в область меньших длин волн (рисунок 5.18). Данные спектральные изменения характерны для реакции *транс-цис*-фотоизомеризации вокруг двойной С=С-связи молекулы **КГФЭ**. Гипохромный эффект и гипсохромный сдвиг ДПП, сопровождающие процесс изомеризации, связаны с выходом ароматических ядер лигандов из планарного расположения и, как следствие, с частичным нарушением сопряжения между донорным и акцепторным фрагментами молекулы лиганда. В результате этого внутримолекулярный перенос заряда при электронном возбуждении хромофора оказывается затрудненным, что приводит к наблюдаемым изменениям в спектрах поглощения.

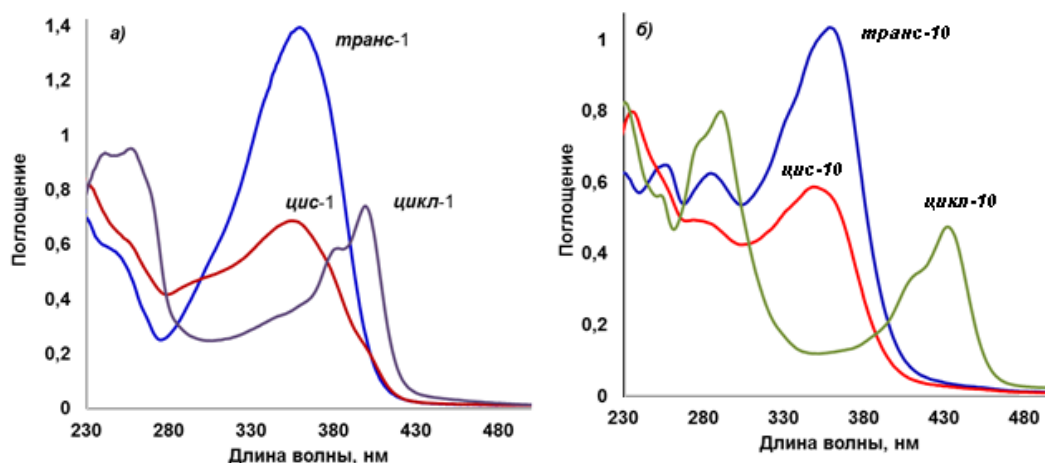
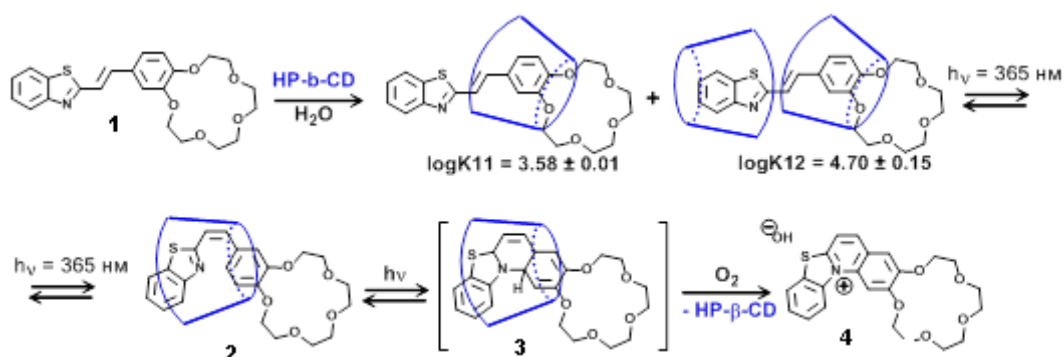


Рис. 5.18. Спектры поглощения а) комплекса транс-**КГФЭ 1** с НР-β-CD ($\lambda_{\max}=362$ нм), цис-**КГФЭ 1** с НР-β-CD ($\lambda_{\max}=360$ нм), продукта электроциклизации **КГФЭ 1** ($\lambda_{\max}=403$ нм) в воде; б) комплекса транс-**КГФЭ 10** с НР-β-CD ($\lambda_{\max}=357$ нм), цис-**КГФЭ 10** с НР-β-CD ($\lambda_{\max}=340$ нм), продукта электроциклизации **КГФЭ 10** ($\lambda_{\max}=431$ нм) в воде.

Дальнейшее облучение комплексов **КГФЭ**-HP- β -CD полным (нефильтрованным) светом ртутной лампы высокого давления приводит к образованию продуктов электроциклизации (схема 5.3) с максимумами поглощения $\lambda_{\max} = 403$ нм для **КГФЭ 1** и $\lambda_{\max} = 431$ нм для **КГФЭ 2**. Наблюдаемые для продуктов электроциклизации батохромные сдвиги ДПП обусловлены увеличением сопряжения в системе в результате образования полиароматических соединений и облегчения внутримолекулярного переноса заряда от атомов кислорода краун-эфира к положительно заряженному атому азота гетероциклического фрагмента.

Возможный механизм комплексообразования **КГФЭ 1** с HP- β -CD и фотопревращения образующихся комплексов представлены на Схеме 5.3.

Схема 5.3.



5.5. Исследование комплексов **КГФЭ**-HP- β -CD и продуктов их фототрансформаций методами 1D и 2D спектроскопии ЯМР

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в настоящее время является одним из наиболее полезных и информативных методов обнаружения и исследования межмолекулярных взаимодействий «гость - хозяин» в супрамолекулярной химии. Для установления структуры комплексов и продуктов фотохимических реакций применялась комбинация 1D и 2D спектроскопии ЯМР. Для точного отнесения сигналов и выявления пространственно сближенных протонов в молекулах свободного лиганда и комплексах были проведены двумерные эксперименты, позволяющие обнаружить гомоядерные ^1H - ^1H (COSY, ROESY) взаимодействия.

Константы спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов исходных **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** в присутствии HP- β -CD имеют значения близкие к 16 Гц, что доказывает их существование в виде *транс*-изомеров (рисунок 5.19а, 5.20а). Как было показано методом оптической спектроскопии, облучение комплексов **КГФЭ**-HP- β -CD светом с длиной волны $\lambda=365$ нм в воде приводит к протеканию реакции фотоизомеризации. Эксперименты показали, что *цис*-формы **КГФЭ 1**, **10** достаточно устойчивы в темноте. Данный факт

позволил изучить протекание процесса фотоизомеризации с помощью спектроскопии ЯМР. Фототрансформация *транс*-изомеров КГФЭ 1, 10 в их *цис*-изомеры подтверждается характерными значениями в 12 Гц констант спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов (рисунок 5.19б, 5.20б).

Спектры ^1H ЯМР растворов КГФЭ 1 и КГФЭ 10 в присутствии НР- β -CD после облучения светом с длиной волны 365 нм соответствуют спектрам смеси их *транс*- и *цис*-изомеров в соотношении примерно 1:3 и 1:2.5 соответственно. Полное превращение одного изомера в другой невозможно из-за полного перекрытия их спектров поглощения.

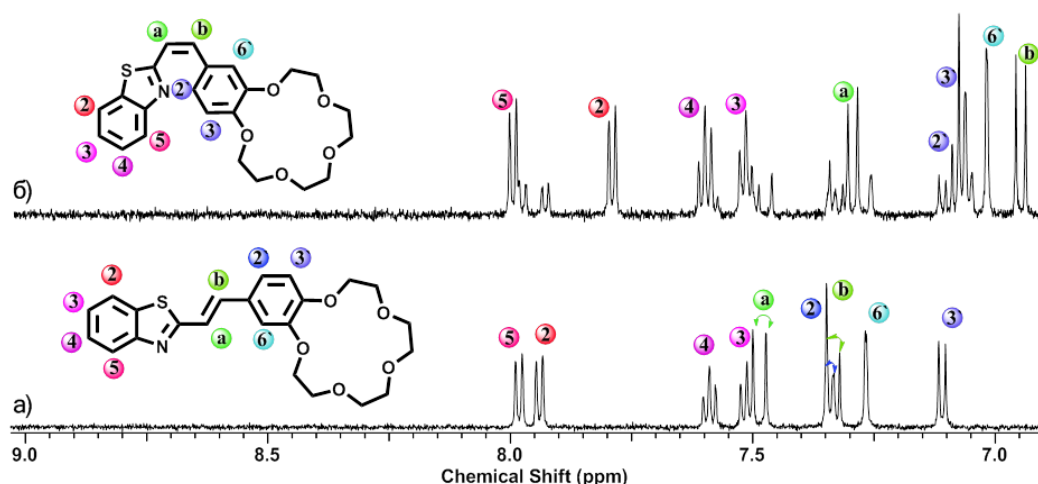


Рис. 5.19. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) *транс*-изомера КГФЭ 1 (а), *цис*-изомера КГФЭ 1 (б) в 0.01 М НР- β -CD в D_2O . ($C_{\text{Лиганда}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М).

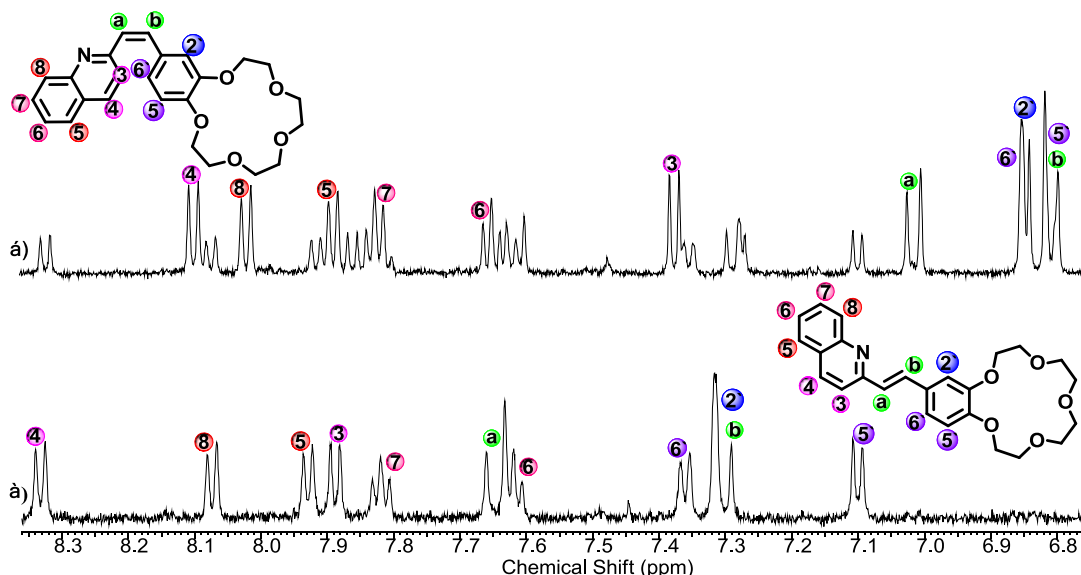


Рис. 5.20. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) *транс*-изомера КГФЭ 10 (а), *цис*-изомера КГФЭ 10 (б) в 0.01 М НР- β -CD в D_2O . ($C_{\text{Лиганда}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М).

Нарушение сопряжения в *цис*-изомерах приводит к уменьшению акцепторного влияния гетероциклических фрагментов, что вызывает сдвиг сигналов протонов Н-2' и Н-6'

бензольного ядра краун-эфира и протонов Н-а и Н-б двойной связи в область сильных полей (рисунок 5.19, 5.20).

Анализ структуры *транс*- и *цис*-изомеров.

Двумерная спектроскопия ЯМР дает представление о конформационных перестройках в молекулах. В состав **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** входят два несимметричных фрагмента: бензо-15-краун-5-эфир и гетероциклы. Поэтому можно предположить существование в растворе четырех конформеров, образующихся при вращении этих фрагментов молекулы вокруг близлежащих одинарных связей.

Для **КГФЭ 1** два из четырех возможных конформеров представлены на схеме 5.4. Действительно в ROESY спектре лиганда **1** в присутствии НР-β-CD были отмечены кросс-пики протонов Н-а и Н-б двойной связи с протоном Н-6' бензольного кольца (рисунок 5.21). Обнаруженные взаимодействия позволяют предположить, что **КГФЭ 1** в комплексе с НР-β-CD существует в форме обоих конформеров **1a** и **1b**. Сделать выводы о положении бензотиазольного ядра по отношению к двойной связи не представляется возможным, поскольку в тиазольном фрагменте отсутствуют протоны, которые могли быть пространственно сближены с протонами двойной связи Н-а и Н-б.

Схема 5.4

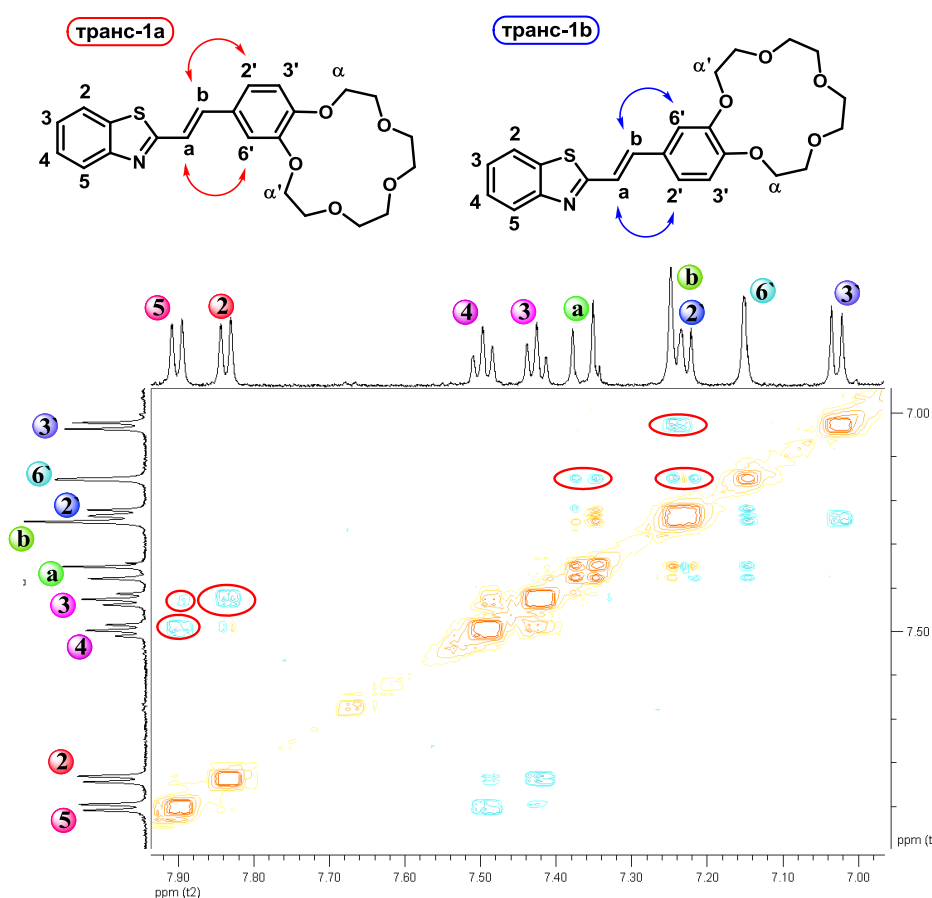


Рис. 5.21. Спектр ROESY **КГФЭ 1** ($C_{\text{лиг.}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии 0.01 М НР-β-CD в D₂O (ароматическая часть).

В ROESY спектре *транс*-изомера КГФЭ 10 в присутствии HP-β-CD (рисунок 5.22) были отмечены кросс-пики протона Н-а двойной связи с протоном Н-6' бензольного кольца и протоном Н-3 хинолинового фрагмента. Обнаруженные взаимодействия позволяют предположить, что КГФЭ 10 в комплексе с HP-β-CD существует в виде конформера *транс*-10а, показанного на схеме 5.5.

Схема 5.5

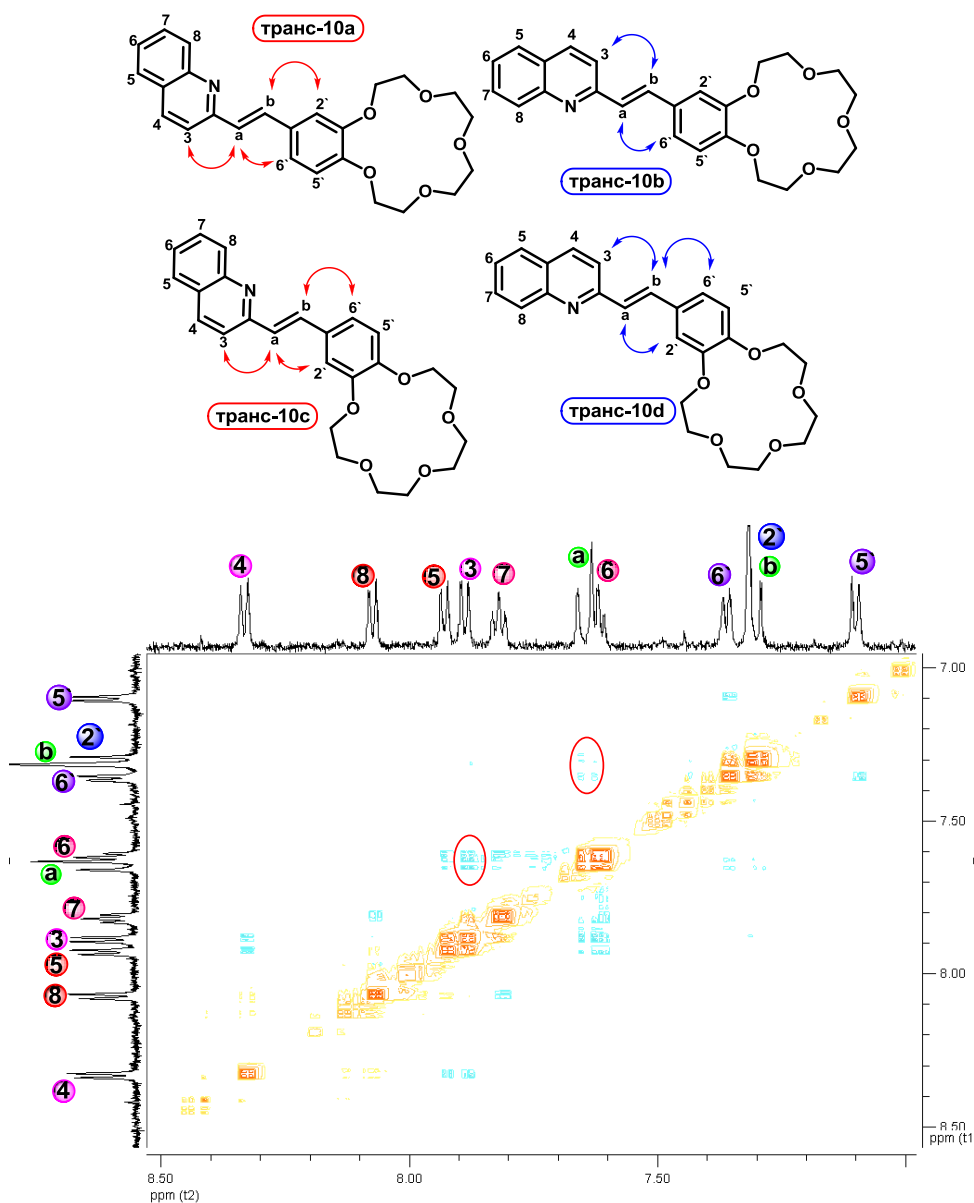
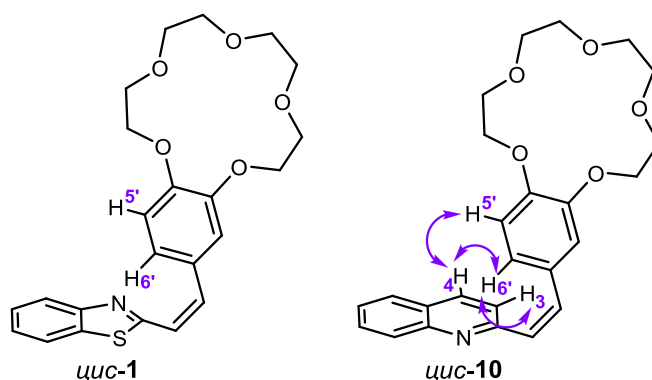


Рис. 5.22. ROESY спектр ЯМР КГФЭ 10 ($C_{\text{лиг.}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии 0.01 М HP-β-CD в D₂O (ароматическая часть).

Для *цис*-изомеров КГФЭ 1 и КГФЭ 10 (аналогично *транс*-изомерам) также можно предположить существование четырех конформеров. Однако в ROESY спектре комплекса *цис*-1/HP-β-CD отсутствуют показательные сигналы протонов, свидетельствующие в пользу того или иного конформера. Поэтому сделать однозначный вывод о структуре *цис*-изомера в данном случае не представляется возможным. Тем не менее, анализ ROESY спектра

комплекса *цис*-**10**/HP- β -CD показал наличие кросс-пиков протонов H-6' бензольного кольца и H-3 хинолинового фрагмента. Кроме того было отмечено, что сигналы протонов H-3 и H-4 хинолинового фрагмента претерпевают значительный сильнополюсный сдвиг (на $\Delta\delta$ 0.52 и 0.30 м.д. соответственно), что может быть обусловлено только анизотропным эффектом близко расположенной в пространстве ароматической системы бензокраунэфирного фрагмента. По той же причине сигналы протонов H-2' и H-6' бензольных ядер обоих *цис*-изомеров также претерпевают сильнополюсные сдвиги. Принимая во внимание наблюдаемые изменения в спектрах ЯМР, мы предположили строение *цис*-изомеров, представленных на схеме 5.6.

Схема 5.6



Оптимизированные структуры *цис*-изомеров КГФЭ **1** и КГФЭ **10**, свидетельствующие в пользу данной гипотезы, приведены на рисунке 5.23. Гетероциклические и бензокраунэфирный фрагменты располагаются в разных плоскостях под углом друг к другу. При таком расположении фрагментов все протоны молекулы КГФЭ **1** удалены на расстояние свыше 3-4 Å и их взаимодействия не проявляются в спектре ROESY, что мы и наблюдали в эксперименте.

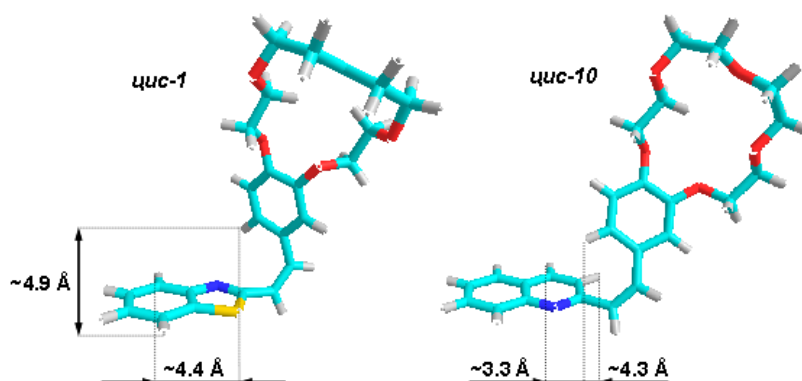


Рис. 5.23. Оптимизированные структуры *цис*-изомеров КГФЭ **1** и КГФЭ **10** с помощью метода молекулярной механики (силовое поле MMFF94).

Анализ межмолекулярных взаимодействий в комплексах «гость-хозяин» *транс*- и *цис*-изомеров.

Помимо сведений о конформационном анализе двумерная спектроскопия ЯМР дает представление о межмолекулярном взаимодействии молекул «гостя» и «хозяина» в супрамолекулярных комплексах.

Для определения строения комплексов **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** с HP-β-CD, состав и устойчивость которых были определены из данных спектрофлуориметрического титрования, были записаны двумерные спектры ЯМР. Анализ ROESY спектра *транс*-изомера **КГФЭ 1** в присутствии HP-β-CD позволил выявить пары пространственно взаимодействующих протонов между компонентами комплекса. Согласно найденным кросс-пикам, протоны циклодекстрина H-5'', H-3'' и H-6'' одновременно взаимодействуют с протонами H-2, H-3, H-4, H-5 ароматического ядра бензотиазольного фрагмента, протонами H-a и H-b двойной связи, а также с протонами H-2' ароматического ядра краун-эфирного фрагмента лиганда (рисунок 5.24).

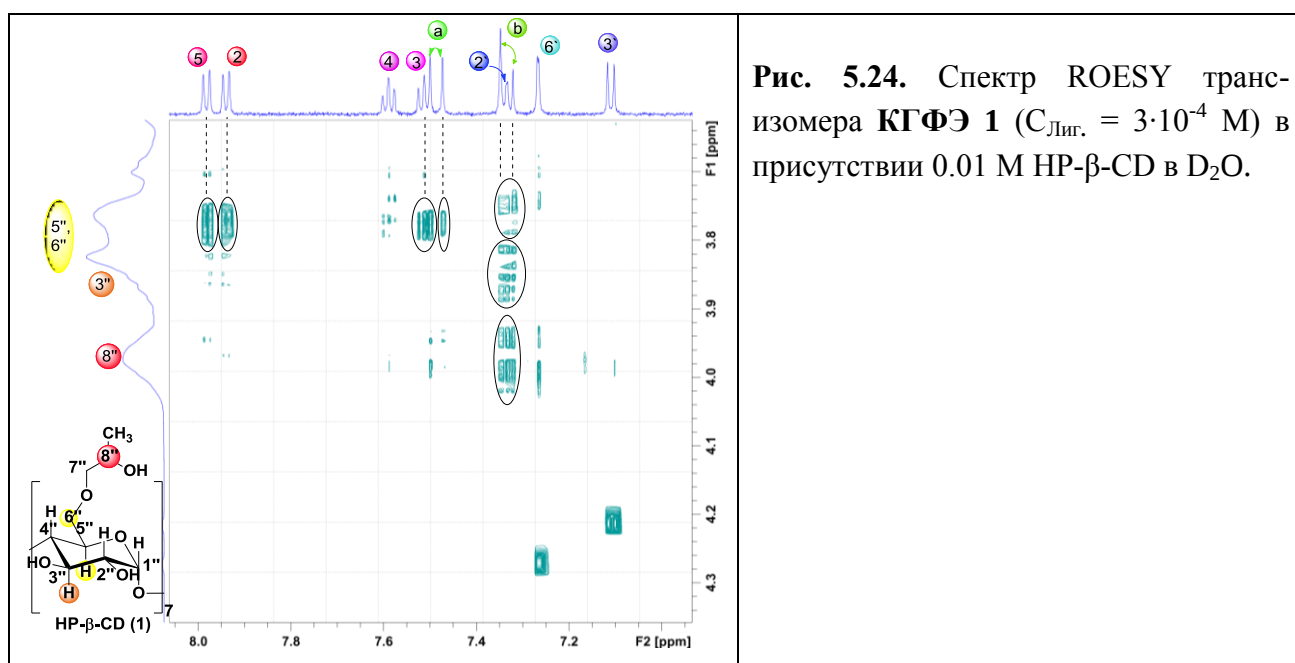


Рис. 5.24. Спектр ROESY *транс*-изомера **КГФЭ 1** ($C_{\text{Лиг.}} = 3 \cdot 10^{-4}$ М) в присутствии 0.01 М HP-β-CD в D₂O.

В ROESY спектре *транс*-изомера **КГФЭ 10** в присутствии HP-β-CD найденные кросс-пики аналогичны кросс-пикам в спектре комплекса **КГФЭ 1**·HP-β-CD: протоны циклодекстрина H-5'' и H-6'' одновременно взаимодействуют с протонами H-4, H-5, H-7, H-8 ароматического ядра хинолинового фрагмента, протонами H-a и H-b двойной связи, а также протонами H-2', H-5', H-6' ароматического ядра краун-эфирного фрагмента **КГФЭ 10** (рисунок 5.25).

Наличие таких кросс-пиков свидетельствует о том, что в условиях эксперимента (т.е. при 20-ти кратном избытке циклодекстрина) образуются комплексы состава 2:1 (схема 5.7). Идентифицировать в растворе комплексы состава 1:1 методом спектроскопии ЯМР нам не удалось ввиду недостаточной растворимости исходных **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** при меньшем

избытке циклодекстрина в растворе (5-ти кратном), необходимого для преимущественного образования данного вида комплекса в условиях записи спектров ЯМР.

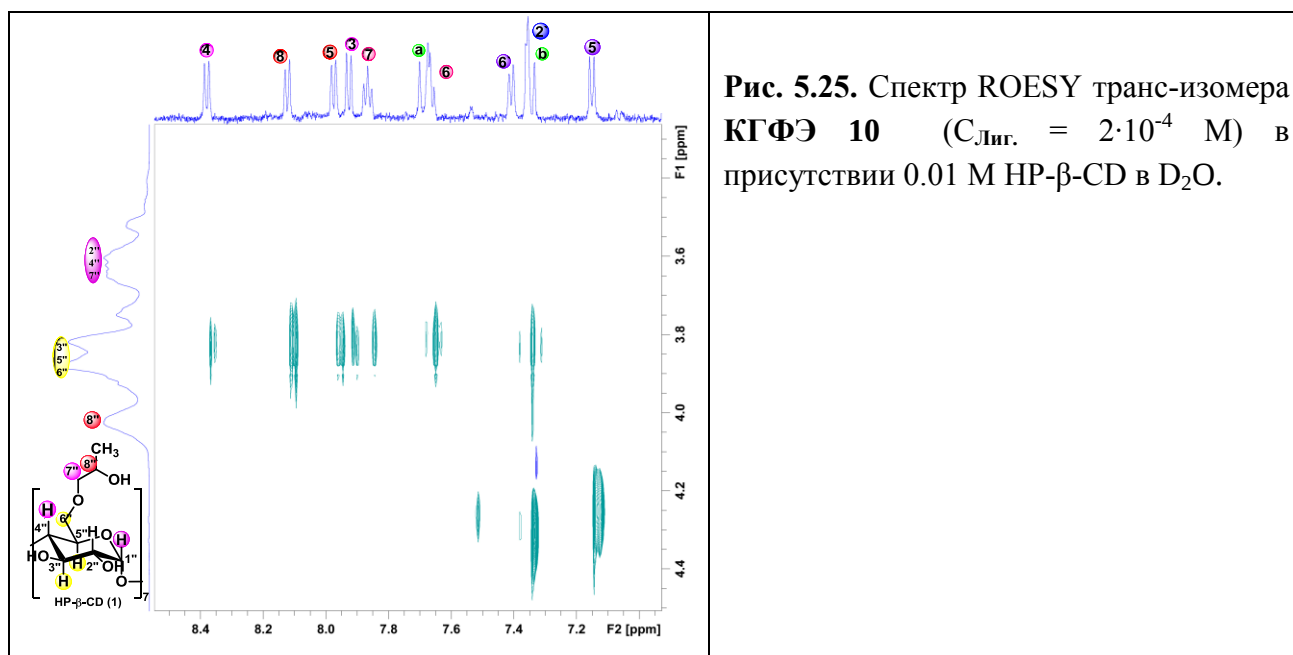
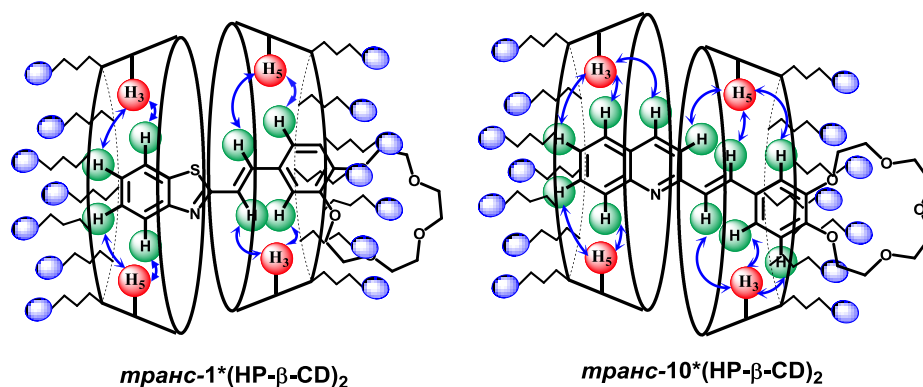


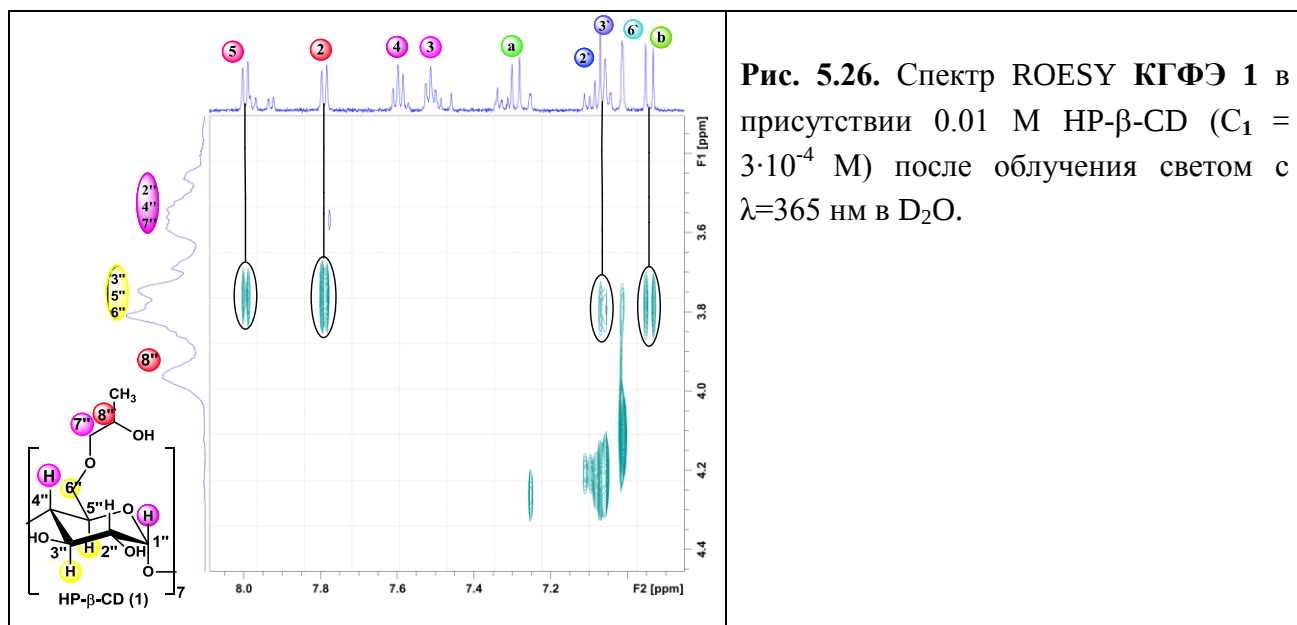
Схема 5.7



Результаты спектроскопии ЯМР о строении комплексов не противоречат литературным данным [333, 334]. В литературе описаны комплексы стирилпиридинов и азобензолов с циклодекстринами состава 2:1. В случае комплексов 2:1 стирилпиридинов и их тио- и азоаналогов с перметилированным β-циклодекстрином молекулы «хозяина» располагаются таким образом, что метилированные ободы находятся с внешних сторон комплекса [333] и молекула-гость, таким образом, оказывается полностью инкапсулированной. В нашем случае для КГФЭ 1 и КГФЭ 10 можно было предположить образование аналогичных комплексов, в которых гидроксипропильные группы молекул «хозяина» будут ориентированы в противоположные стороны. Образование комплексов такого типа вполне возможно ввиду геометрического соответствия молекул КГФЭ 1 и КГФЭ 10 и полости HP-β-CD. Согласно полученным результатам в условиях эксперимента образуются комплексы состава 2:1. В таком комплексе гидроксипропильные группы молекул HP-β-CD должны

быть ориентированы в противоположные стороны. Действительно, наличие кросс-пиков протонов 8'' гидроксипропильных групп НР-β-CD с протонами бензокраунэфирных фрагментов *транс*-изомеров **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** (рисунки 5.24, 5.25) позволяет предположить, что в комплексе молекулы «хозяева» и «гостя» ориентированы так, как представлено на схеме 5.7.

Комбинация кросс-пиков в ROESY спектре *цис*-изомеров **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** в присутствии НР-β-CD, свидетельствующая о взаимодействии протонов НР-β-CD с протонами молекулы «гостя», аналогична той, что была найдена для их *транс*-изомеров (рисунки 5.26, 5.27). Так, наблюдаются кросс-пики протонов НР-β-CD Н-5'', Н-3'' и Н-6'' с протонами Н-2, Н-5 ароматического ядра бензотиазолиевого фрагмента, протонами Н-а и Н-б двойной связи, а также протонами Н-3' ароматического ядра краун-эфирного фрагмента **КГФЭ 1**. Схожая комбинация кросс-пиков наблюдалась и в спектре *цис*-изомера **КГФЭ 10** в присутствии НР-β-CD.



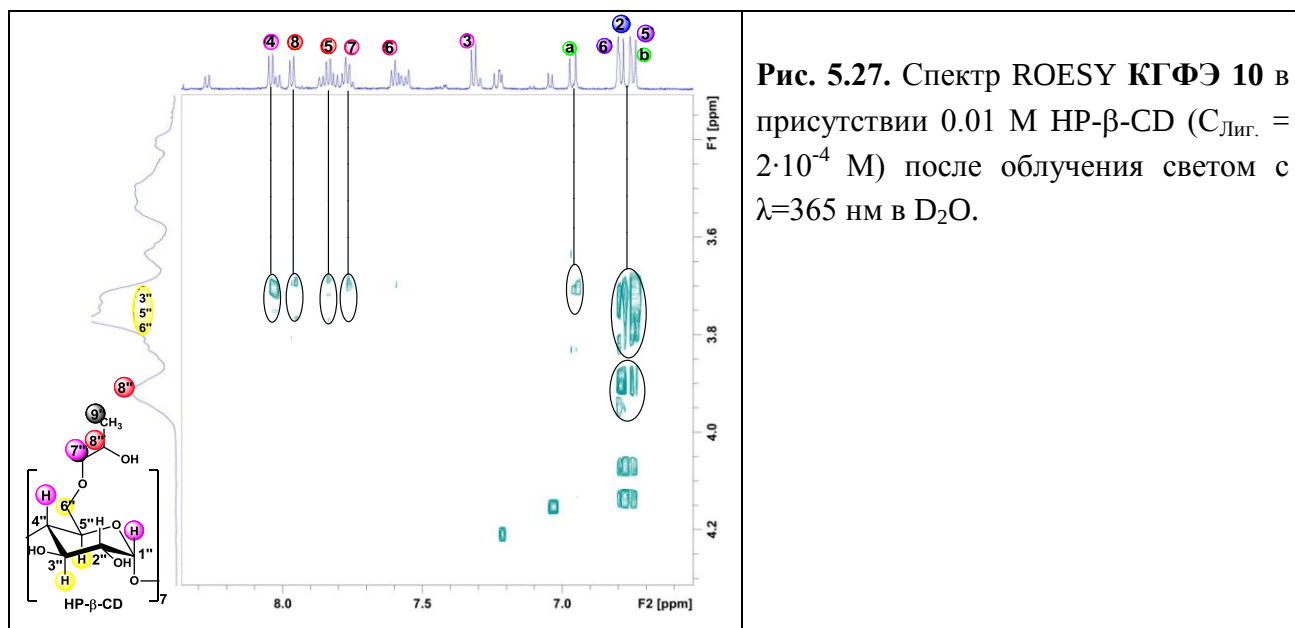
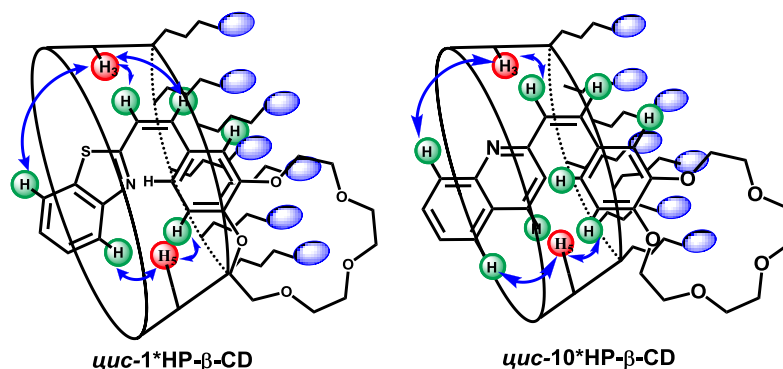


Рис. 5.27. Спектр ROESY **КГФЭ 10** в присутствии 0.01 М НР-β-CD ($C_{\text{Лиг.}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М) после облучения светом с $\lambda = 365$ нм в D_2O .

Предполагается, что в данном случае наличие этих кросс-пиков является следствием того, что *цис*-изомеры **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** изогнуты таким образом, что их протоны становятся более доступными для взаимодействия с протонами НР-β-CD (схема 5.8). Изогнутые *цис*-изомеры **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** не могут образовывать комплексы состава 1:2 с НР-β-CD (как это было в случае *транс*-изомеров) из-за размерных ограничений.

Наличие кросс-пиков протонов 8'' гидроксипропильных групп НР-β-CD с протонами бензокраунэфирных фрагментов *цис*-изомеров **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** (рисунки 5.26, 5.27) позволяет предположить, как и в случае *транс*-изомеров, что в комплексе молекулы «хозяева» и «гостя» ориентированы так, как представлено на схеме 5.8. Таким образом, гидроксипропильные группы циклодекстрина оказываются в непосредственной близости с бензокраунэфирными фрагментами **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10**, что позволяет объяснить наблюдаемые кросс-пики.

Схема 5.8



Таким образом, нами было обнаружено, что в ходе протекания *транс-цис*-фотоизомеризации происходит разрушение комплексов *транс*-изомеров **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** с НР-β-CD состава 2:1 и образование комплексов состава 1:1 между *цис*-изомерами **КГФЭ 1** и **КГФЭ 10** и НР-β-CD.

5.6. Влияние катионов на спектрально-люминесцентные характеристики супрамолекулярных комплексов КГФЭ с HP- β -CD.

Изучено влияние хлорной кислоты, а также катионов ртути (II), свинца (II), кадмия и магния на люминесцентные свойства и устойчивость комплексов в зависимости от структуры краун-эфирного фрагмента с целью выяснения возможности использования синтезированных супрамолекулярных комплексов для оптического детектирования катионов.

Найдено, что наибольшее влияние на интенсивность флуоресценции **КГФЭ 3** в водных растворах, а также на его спектры поглощения оказывают протоны и катионы ртути. В присутствии протонов ($10^{-4} - 10^{-1}$ М/л) или катионов ртути (II) ($10^{-4} - 10^{-2}$ М/л) происходит тушение флуоресценции комплекса **КГФЭ 3** с HP- β -CD и изменение положения максимума флуоресценции. Влияние катионов свинца (II), кадмия и магния в аналогичных условиях незначительно. Установлено, что спектральные изменения в присутствии протонов или катионов ртути различны, что также может быть использовано для их отдельного определения.

Проведенные исследования показали, что фотохромные краунсодержащие гетарилфенилэтены образуют комплексы с циклодекстринами, причем, образование комплексов сопровождается разгоранием флуоресценции. Последующее комплексообразование с катионами металлов приводит к тушению флуоресценции, что может быть использовано для их детектирования. Данная работа представляет интерес для создания новых типов фотохромных материалов, целенаправленное изменение спектральных и фотохимических свойств которых можно осуществлять с использованием процесса комплексообразования, а также для создания новых оптических сенсоров на катионы металлов.

Основное содержание главы 5 представлено в следующих работах:

1. Fedorov Y.V.; Fedorova O.A.; Andryukhina E.N.; Gromov S.P.; Alfimov M.V.; Aaron J. J. Guest-host interactions between crown-containing 2-styrylbenzothiazole and HP- β -CD. // J. Inclus. Phenom. – 2004. - V. 49. – P. 283–289.
2. Ткаченко С.В.; Черникова Е.Ю.; Гулакова Е.Н.; Годовиков И.А.; Федоров Ю.В.; Федорова О.А. Фотоизомеризация краунсодержащих стирилбензотиазола и стирилхинолина в комплексах с гидроксипропил- β -циклодекстрином. // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов – 2013. – Т. 49. – С. 186–193.

Приложение к главе 5.

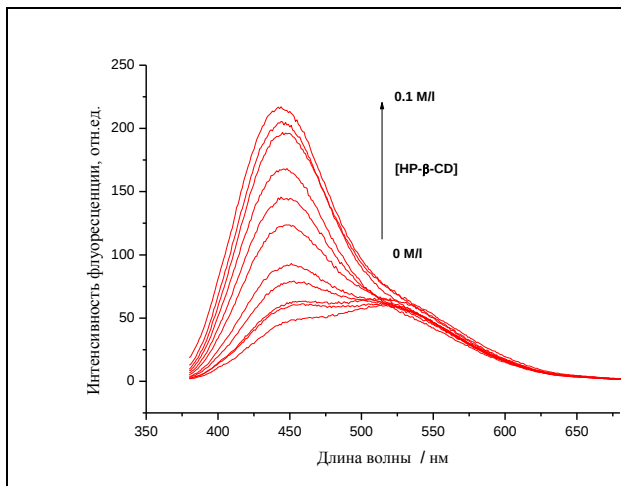


Рис.П5.1. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **7** в воде в зависимости от концентрации НР-β-CD (0÷0.1М). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм.

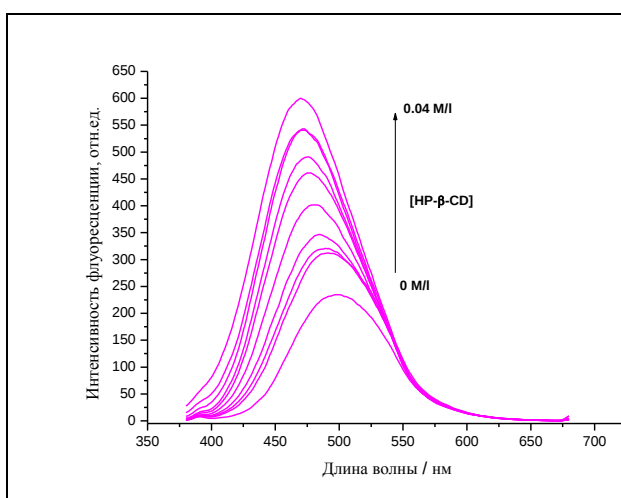


Рис.П5.2. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **8** в воде в зависимости от концентрации НР-β-CD (0÷0.04М). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм.

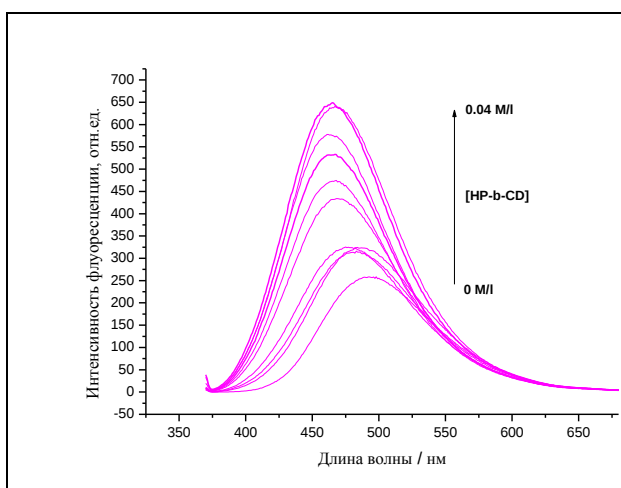
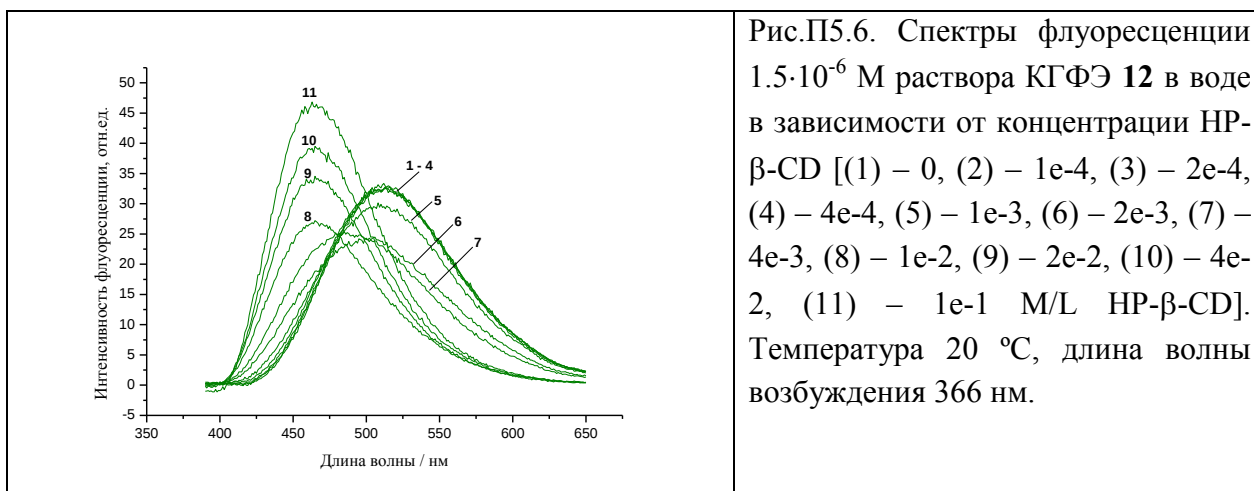
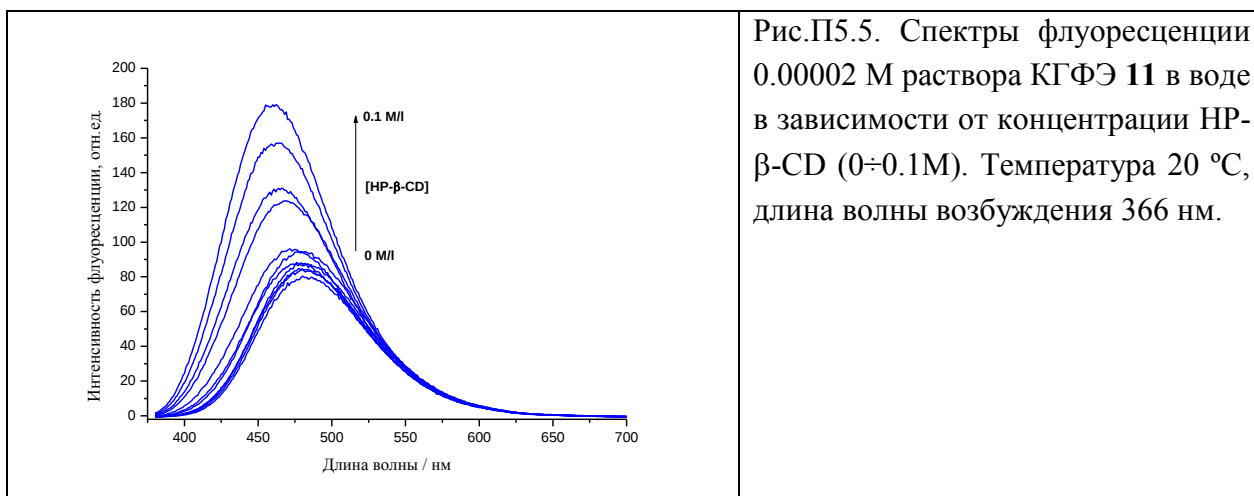
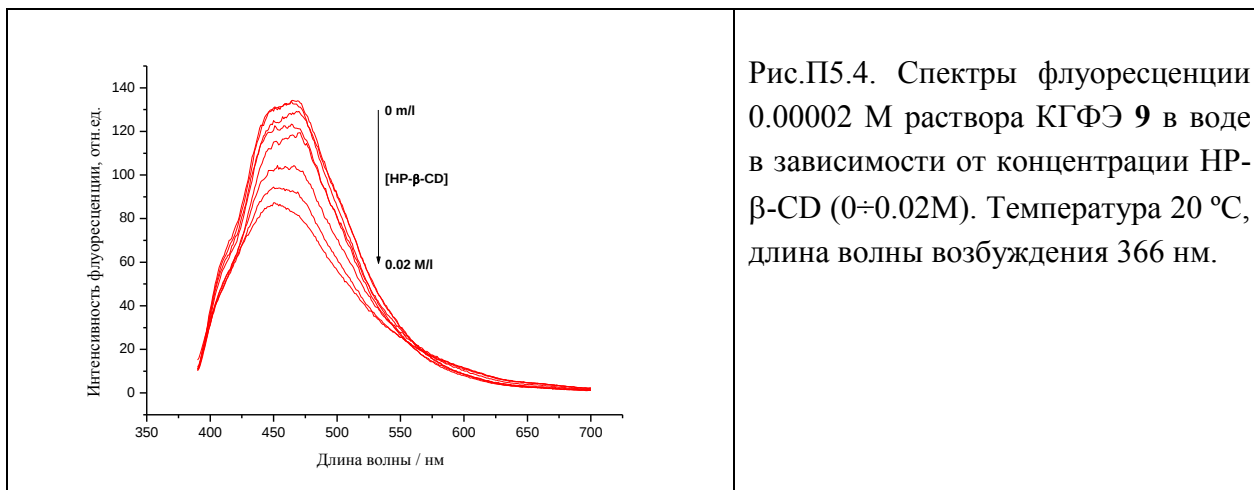


Рис.П5.3. Спектры флуоресценции 0.00002 М раствора КГФЭ **10** в воде в зависимости от концентрации НР-β-CD (0÷0.04М). Температура 20 °С, длина волны возбуждения 366 нм.



ГЛАВА 6. Комплексы включения краунсодержащих красителей с кукурбитурилами как основа для разработки управляемых супрамолекулярных систем

Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*], *n*=5,6,7,8,10) – семейство органических макроциклических кавитандов состава (C₆H₆N₄O₂)_{*n*}, построенных из нескольких гликольурильных фрагментов (*n* = 5÷8,10), соединенных метиленовыми мостиками, которые получают в результате катализируемой кислотой конденсации гликольурила и формальдегида [335-339]. Жесткая молекулярная структура, хорошая растворимость в воде и способность образовывать прочные комплексы (*K* до 10¹⁵ М⁻¹) [340-342] с нейтральными молекулами, органическими и неорганическими катионами сделали кукурбитурилы особенно привлекательными в качестве строительных блоков для конструирования супрамолекулярных архитектур и устройств. Достаточно подробно изучено взаимодействие кукурбитурилов с положительно заряженными ароматическими виологенами, адамантанами, ферроценами [343-345]. Способность кукурбитурилов к молекулярному распознаванию определяется их склонностью к селективному формированию устойчивых комплексов в воде, высокой чувствительностью к изменению pH среды или концентрации солей металлов [346-348], собственным электростатическим потенциалом [350]. Молекулярное распознавание кукурбитурилами было положено в основу ряда применений, таких как получение молекулярных устройств, управляемых электрохимически, фотохимически или с помощью изменения pH среды [350-354], систем доставки лекарств [349, 355-359], биохимических сенсоров [360, 361], материалов для электроники [362-364], супрамолекулярных полимеров [365-367]. Отмечается растущее число работ, в которых кукурбитурилы используются в качестве молекулярных контейнеров для красителей и флуорофоров [368-374]. Флуоресцентные красители широко применяются в медицине, технологии и научных исследованиях. В поисках флуоресцентных красителей с максимальной фотостабильностью и яркостью в воде как безопасном растворителе для окружающей среды, все более популярной становится стратегия, включающая использование стабилизирующих, повышающих растворимость, способствующих деагрегации добавок. С этой целью могут использоваться циклодекстрины [376, 377] или водорастворимые каликсарены [378]. В последнее время данная стратегия начала применяться и к кукурбитурилам как молекулярным контейнерам [375]. Комплексообразование кукурбитурилов с красителями обычно сопровождается изменением спектральных характеристик красителей, квантовый

выход флуоресценции которых увеличивается в менее полярном и жестком окружении полости кукурбитурила. Кукурбитурилы имеют перспективы применения в качестве фотостабилизаторов для лазерных красителей, для повышения стабильности растворов красителей при хранении, в сканирующей конфокальной микроскопии.

В данной главе представлены результаты изучения структуры, фотофизических и фотохимических свойств, состава и устойчивости супрамолекулярных комплексов кукурбит[7]урилов с краунсодержащими моно- и бисстириловыми красителями. Наличие краун-эфирного фрагмента в молекуле-госте дает возможность создания катион-управляемых молекулярных машин. В то же время, благодаря переносу заряда в молекулах красителей при фотовозбуждении, может быть реализовано фотоуправляемое перемещение кукурбитурила и красителя друг относительно друга.

6.1. Комплексы «гость-хозяин» моно- и бисстириловых красителей с кукурбит[7]урилом

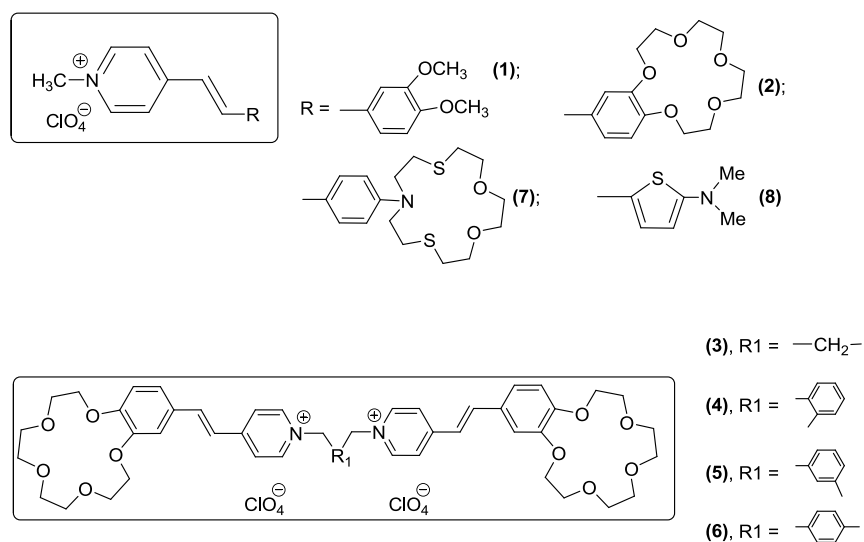
Объекты исследования.

Для исследований были выбраны моностириловые красители (**1,2,7,8**), а также серия бисстириловых красителей (**3-6**), которые состоят из двух идентичных хромофорных частей, соединенных между собой центральным «спейсером» (схема 6.1). В роли «спейсера» выступает пропильная цепочка, либо *орто*-, *мета*- или *пара*-ксилиленовые фрагменты. Красители **1,2,7,8** содержат пиридиниевый фрагмент, являющийся местом связывания для СВ[n], причем, устойчивость комплексов обусловлена следующими взаимодействиями: 1) катион-дипольным взаимодействием между положительно заряженным красителем и диполями C=O, обрамляющими портал СВ[n], и 2) гидрофобными взаимодействиями между молекулой красителя и полостью кукурбитурила. В красителях **3-6** два фрагмента стирилового красителя соединены между собой с помощью коротких групп (пропил, *о*-ксилилен, *м*-ксилилен, *р*-ксилилен). Эти центральные группы с расположенными по обе стороны положительно заряженными атомами азота пиридиниевых фрагментов также являются потенциальными местами связывания для кукурбитурила. Красители **2 – 7** содержат в своем составе краун-эфирные фрагменты, которые, также как и кукурбитурилы, могут координировать различные катионы металлов. В частности, кислородсодержащий 15-краун-5-эфир образует достаточно устойчивые комплексы с катионами I и II группы. Наличие в структуре молекул гидрофильных краун-эфирных фрагментов способствует увеличению растворимости красителей в воде.

Ожидалось, что варьирование центрального фрагмента красителей (**3-6**) окажет влияние на состав и структуру образующихся комплексов.

Поскольку как C=O портал кукурбитурила, так и бензо-15-краун-5-эфир красителей способны взаимодействовать с катионами, мы ожидали, что может наблюдаться интересное поведение комплексов под действием катионов металлов (челночное движение, диссоциация).

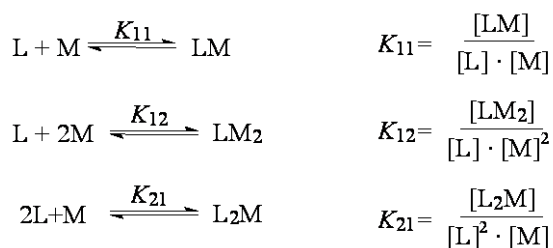
Схема 6.1



Среди гомологов кукурбитурила в работе использовался кукурбит[7]урил, содержащий семь повторяющихся гликольурильных фрагментов, размер полости которого (диаметр полости 5.4 Å, высота – 9.1 Å, объем – 272 Å³) подходит для образования комплексов со стироловыми красителями. Кроме того, следует отметить хорошую растворимость СВ[7] в воде ($2\div 3 \times 10^{-2}\text{M}$), что является важным для изучения комплексообразования оптическими методами и методами спектроскопии ЯМР в D₂O.

Предполагалось, что комплексы на основе СВ[7] и стироловых красителей будут формироваться за счет ион-дипольных взаимодействий между кватернизованным атомом N пиридиниевой части молекул (**1-8**) и карбонильными группами СВ[7], а также за счет гидрофобных взаимодействий «гостя» с полостью «хозяина».

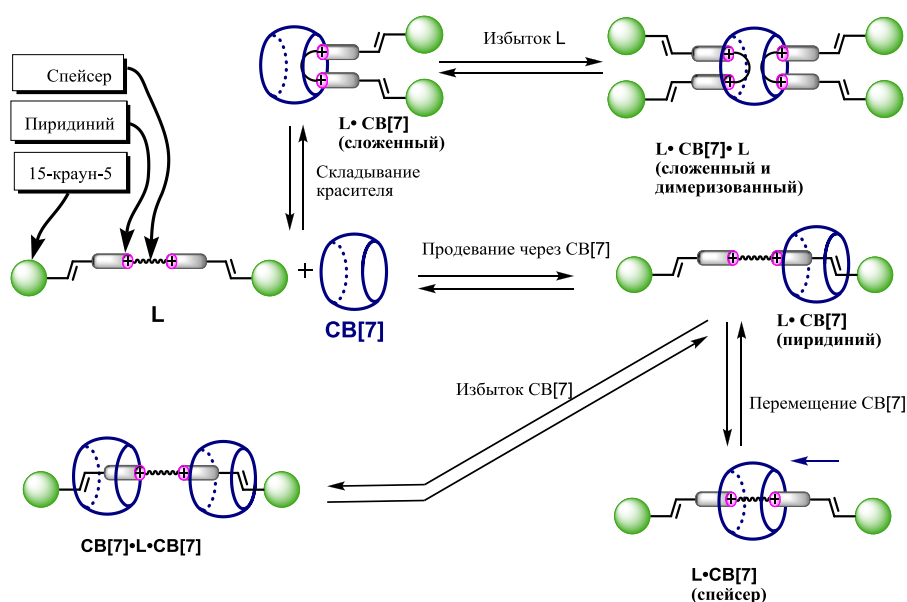
Для изучения комплексообразования применялась комбинация методов спектроскопии ЯМР, оптической и время-разрешенной спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением и рентгеноструктурного анализа, что позволило определить состав, структуру и устойчивость комплексов. Для определения констант устойчивости и состава комплексов использовали метод спектрофотометрического титрования. При расчете учитывали возможность образования различных комплексов в зависимости от типа лиганда (L – краситель, M – СВ[7]) согласно следующей схеме:



Возможные типы комплексов между CB[7] и красителями.

Для комплексов CB[7] с моностириловыми красителями **1,2,7,8**, содержащими лишь одно пиридиниевое кольцо, наиболее вероятна стехиометрия 1:1. Более сложными и разнообразными по структуре могут быть комплексы CB[7] с бисстириловыми красителями. На схеме 6.2 представлены комплексы, образование которых можно ожидать при взаимодействии CB[7] и бисстириловых красителей **3-6**. Возможны три типа геометрически различающихся комплексов стехиометрии 1:1. Например, CB[7] может быть «нанизан» на цепь красителя через краун-эфирный фрагмент, давая комплекс [CB[7]-пиридиниевое кольцо красителя]. В зависимости от природы центрального «спейсера», соединяющего стироловые фрагменты красителя, в этом комплексе может происходить перемещение CB[7] на «спейсер» с образованием комплекса [CB[7]-спейсер красителя]. CB[7] может вызывать «складывание» вместе двух стироловых фрагментов, приводя к образованию комплекса третьего типа - [CB[7]-«сложенный» краситель]. В зависимости от соотношения в растворе CB[7] и красителя возможно преимущественное образование еще двух типов комплексов. В избытке CB[7] на комплекс [CB[7]-пиридиниевое кольцо красителя] может «нанизаться» вторая молекула CB[7], давая комплекс [CB[7]-краситель-CB[7]]. Напротив, в избытке красителя возможно образование комплекса [краситель-CB[7]-краситель], в котором красители являются «сложенными» и димеризованными.

Схема 6.2.

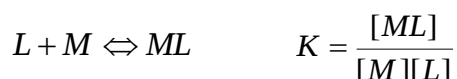


6.1.1. Изучение комплексообразования стирловых красителей с кукурбит[7]урилом методом оптической спектроскопии

Комплексообразование моностирловых красителей (1,2).

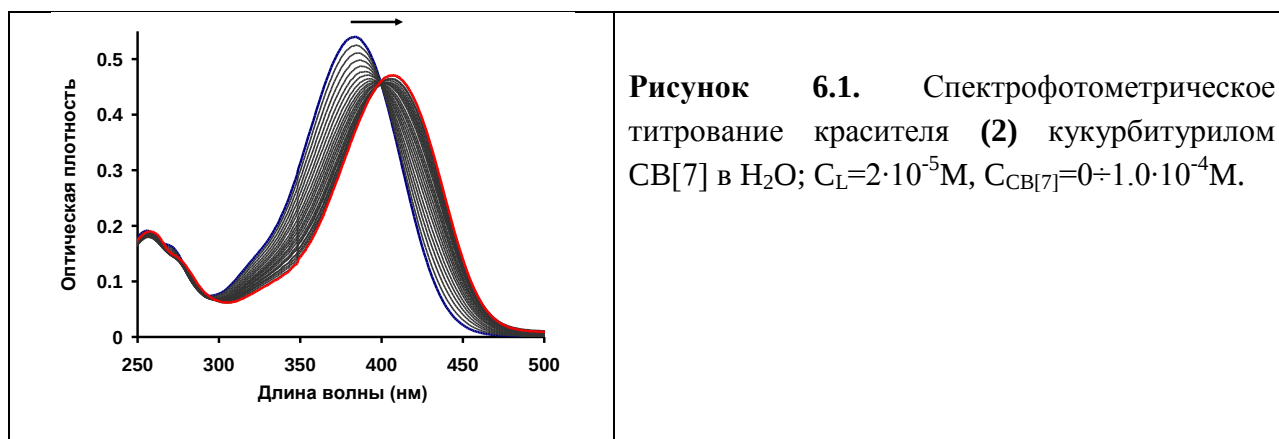
Электронные спектры поглощения стирловых красителей (1,2) характеризуются наличием интенсивных длинноволновых полос поглощения (ДПП), обусловленных электронными переходами с переносом заряда с донорной на акцепторную (пиридиновую) часть хромофора. Красители (1) и (2) имеют практически одинаковые донорные и идентичные акцепторные части, поэтому максимумы их ДПП совпадают ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ нм}$).

Электронные спектры поглощения свободных красителей и их комплексов заметно различаются из-за изменения полярности окружения при переходе молекул красителей из водного раствора в гидрофобную полость СВ[7] и взаимодействия СВ[7] с акцепторной частью красителей, что было использовано для определения констант устойчивости и состава комплексов с помощью метода спектрофотометрического титрования. Добавление аликвот раствора СВ[7] к раствору моностирловых красителей (1) и (2) приводит к появлению в спектре поглощения новой ДПП с $\lambda_{\text{max}}^{\text{полз}} = 407 \text{ нм}$ ($\Delta \lambda_{\text{max}}^{\text{полз}} = 25 \text{ нм}$) (рисунок 6.1). Обработка данных спектрофотометрического титрования была проведена с помощью программы SpecFit/32. Было обнаружено, что красители (1) и (2) образуют с СВ[7] только комплексы состава 1:1 согласно уравнению:



Рассчитанные константы устойчивости соответствующих комплексов приведены в таблице 6.1. Близкие значения констант устойчивости комплексов красителей (1) и (2) с СВ[7] ($\log K = 5.98 \pm 0.14$ и 5.36 ± 0.02 , соответственно) обусловлены идентичным местом связывания СВ[7] с молекулами красителей.

Спектр поглощения комплекса (2)•СВ[7], полученный при обработке данных спектрофотометрического титрования, приведен на рисунке 6.2.



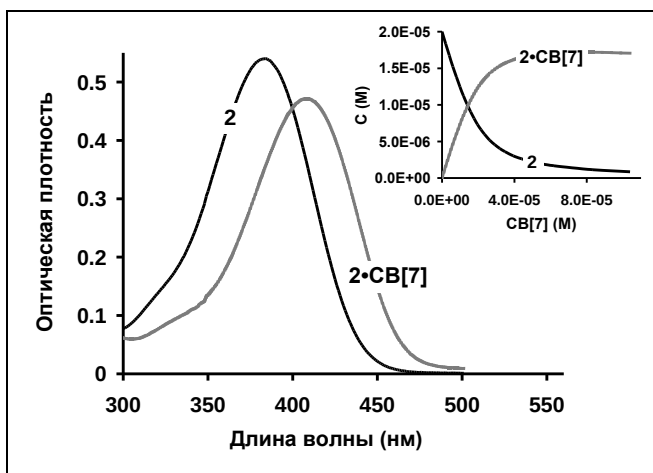


Рисунок 6.2. Спектры поглощения свободного красителя (**2**) и его комплекса с CB[7] состава 1:1, рассчитанного из данных спектрофотометрического титрования в воде. На вставке представлена зависимость концентрации красителя (**2**) и его комплекса от концентрации CB[7] в растворе.

На рисунке 6.3 приведена оптимизированная структура комплекса (**1**)•CB[7] с расположением CB[7] на этиленпиридиновом фрагменте моностирилового красителя (**1**). Как видно, C=O группы портала кукурбитурила расположены рядом с положительно заряженным атомом азота пиридинового кольца, а стирильный фрагмент инкапсулирован внутрь полости кукурбитурила, при этом метокси-группы красителя находятся с внешней стороны противоположного портала CB[7]. Подобные особенности геометрии комплекса наблюдались и в оптимизированной структуре комплекса (**2**)•CB[7].

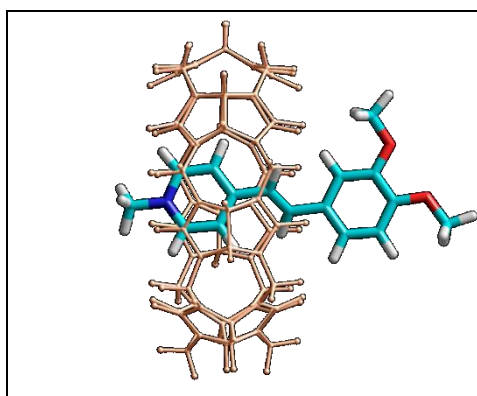


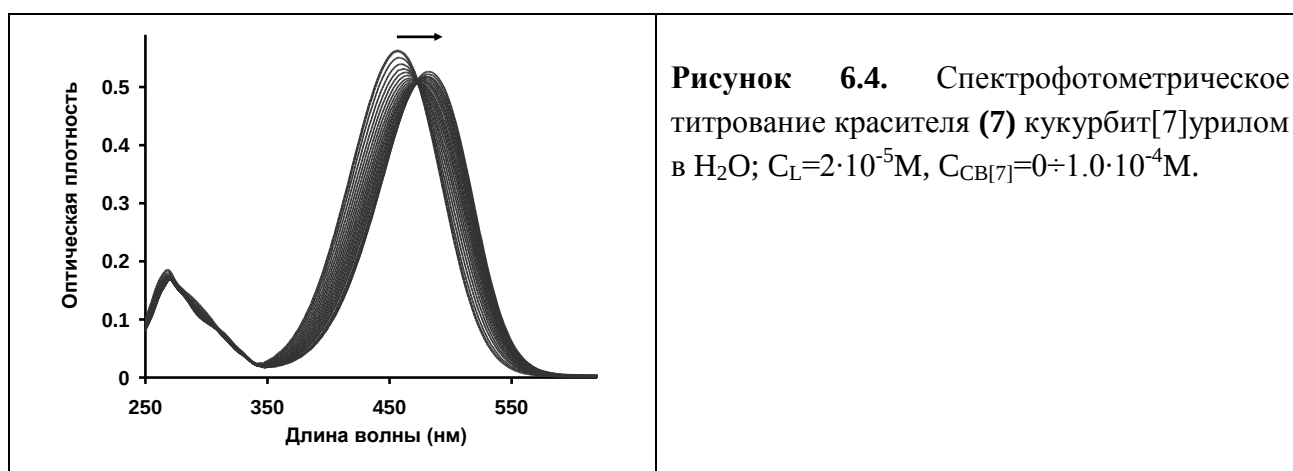
Рисунок 6.3. Структура комплекса (**1**)•CB[7], оптимизированная с помощью метода молекулярной механики MMFF94.

Комплексообразование моностириловых красителей (7,8).

Электронные спектры поглощения стирильных красителей (**7,8**) также характеризуются наличием интенсивных длинноволновых полос поглощения в видимой области спектра, обусловленных электронными переходами с переносом заряда с донорной на акцепторную часть хромофора. Во всех рассматриваемых моностириловых красителях акцептором электронов является один и тот же метилпиридиновый фрагмент, тогда как донорные части молекул различны. В красителях (**1**) и (**2**) донорами электронов являются ближайшие к бензольному ядру атомы кислорода, в красителе (**7**) – атом азота краун-эфирного фрагмента, а в красителе (**8**) – диметиламиногруппа. Чем выше электронная плотность на донорных фрагментах красителей, тем эффективнее происходит перенос заряда и тем в

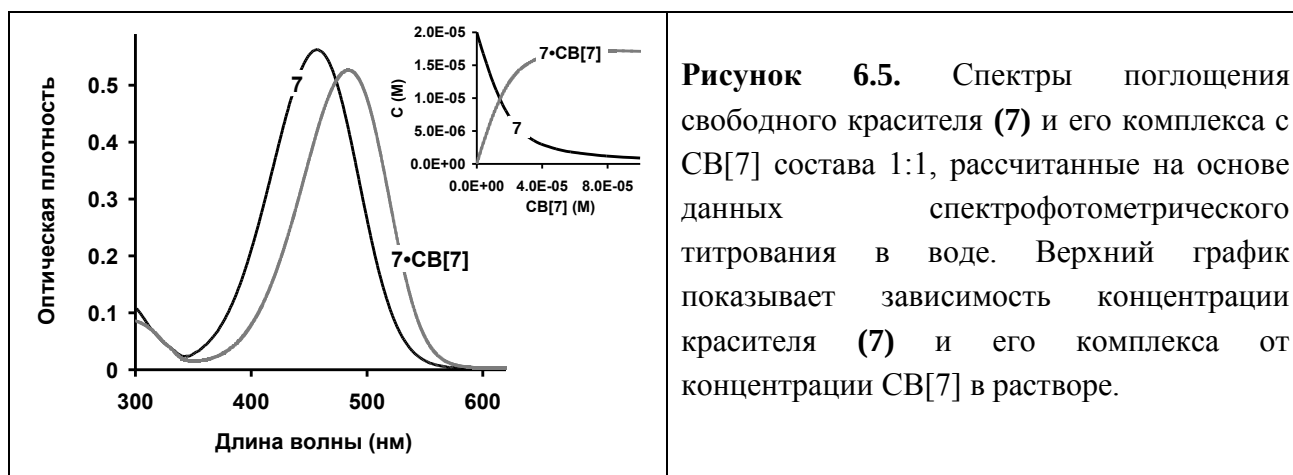
более длинноволновой области располагается спектр поглощения красителя. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения красителей **(1,2,7,8)** сдвигается в красную область в ряду: **(1,2)** ($\lambda_{\max}^{\text{полз}}=382$ нм) < **(7)** ($\lambda_{\max}^{\text{полз}}=482$ нм) < **(8)** ($\lambda_{\max}^{\text{полз}}=525$ нм) (таблица 6.1).

Добавление аликвот раствора СВ[7] к водному раствору красителя **(7)** или **(8)** приводит к появлению в спектре поглощения новой bathochromically сдвинутой длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\max}^{\text{полз}}=482$ нм и $\lambda_{\max}^{\text{полз}}=557$ нм для красителей **(7)** и **(8)**, что связано с образованием соответствующих комплексов. Набор спектров, полученных при спектрофотометрическом титровании красителей раствором СВ[7] (рисунок 6.4), был использован для расчета состава и констант устойчивости образующихся комплексов с помощью программы SpecFit/32.



Анализ экспериментальных данных показал присутствие в растворе только комплексов состава 1:1. Рассчитанные значения констант устойчивости приведены в таблице 6.1.

Спектры поглощения комплексов **(7)·CB[7]** и **(8)·CB[7]**, а также зависимость концентрации красителей **(7,8)** и их комплексов с СВ[7] от концентрации СВ[7] в растворе, полученные из данных спектрофотометрического титрования с учетом рассчитанных констант устойчивости, приведены на рисунках 6.5 и 6.6.



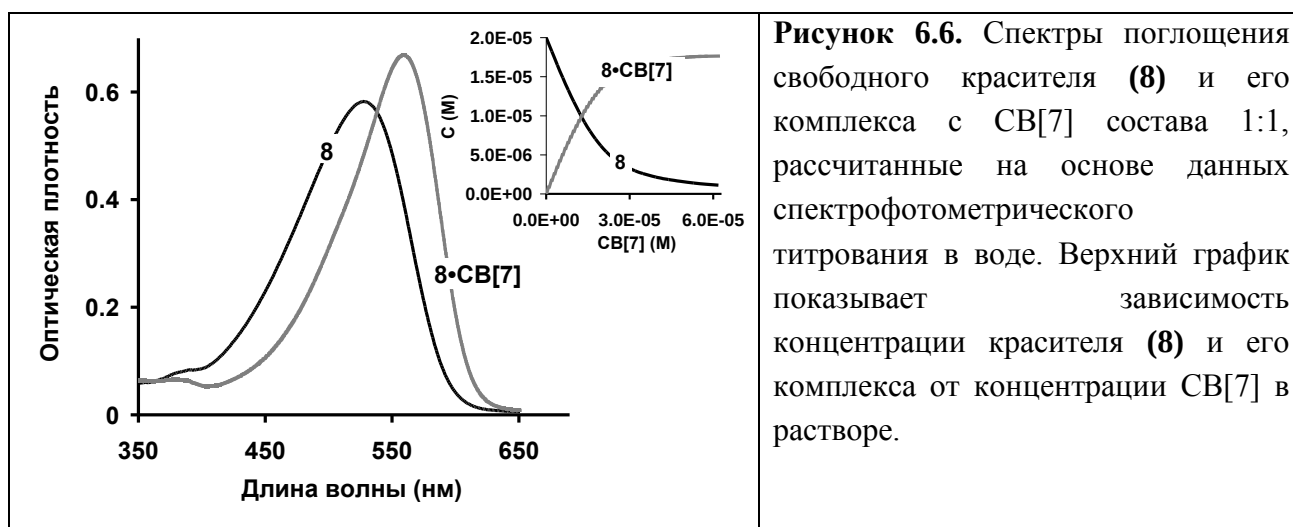


Рисунок 6.6. Спектры поглощения свободного красителя **(8)** и его комплекса с CB[7] состава 1:1, рассчитанные на основе данных спектрофотометрического титрования в воде. Верхний график показывает зависимость концентрации красителя **(8)** и его комплекса от концентрации CB[7] в растворе.

Константы устойчивости комплексов красителей **(1,2,7,8)** с CB[7] близки между собой, что объясняется одинаковым местом связывания CB[7] с пиридиновыми фрагментами красителей.

Комплексообразование бисстириловых красителей (3-6).

Максимумы длинноволновых полос поглощения бисстириловых красителей **(3-6)** вследствие идентичности их хромофорных частей совпадают между собой и равны $\lambda_{\max}^{\text{полз}} = 395$ нм. Схема комплексообразования красителей **(3-6)** с CB[7] значительно усложняется, поскольку данные красители содержат по два положительно-заряженных атома N, являющихся потенциально возможными местами связывания CB[7].

В случае красителей **3-5** добавление CB[7] к их раствору сначала приводит к небольшому гипсохромному сдвигу ДПП, а затем – к значительно большему по величине bathochromному сдвигу ДПП, что свидетельствует об уменьшении полярности окружения красителей. Комплексообразование также сопровождается уменьшением стоксова сдвига для всех комплексов по сравнению со свободными красителями (до 2300 см^{-1} для красителя **2** и его комплекса). Это указывает на меньшую геометрическую релаксацию и меньшую релаксацию растворителя в комплексах, что вполне ожидаемо, поскольку краситель в комплексе с кукурбитурилом находится в менее полярном и более замкнутом окружении.

В качестве примера на рисунке 6.7 представлены результаты спектрофотометрического титрования красителя **(4)** кукурбит[7]урилом в водном растворе. Постепенное добавление CB[7] в раствор бисстирилового красителя **(4)**, содержащего в качестве центрального «спейсера» *орто*-ксилиленовый фрагмент, сначала приводит к небольшому гипсохромному сдвигу максимума спектра поглощения на 10 нм. Дальнейшее увеличение концентрации CB[7] в растворе красителя **(4)** сопровождается сдвигом длинноволновой полосы

поглощения в сторону больших длин волн. Обработка данных спектрофотометрического титрования красителя **(4)** кукурбитурилом CB[7] в воде с помощью пакета программ Specfit32 позволила установить образование комплексов состава 1:2 и 2:1. Первый тип комплексов содержит одну молекулу CB[7] и две молекулы красителя и, по-видимому, имеет геометрию $4 \cdot \text{CB}[7] \cdot 4$ («сложенные» и димеризованные красители) (Схема 6.2, рисунок 6.8). Второй тип комплексов, вероятно, имеет геометрию $\text{CB}[7] \cdot 4 \cdot \text{CB}[7]$. Промежуточные комплексы состава 1:1 обнаружены не были. Найденные значения констант устойчивости комплексов красителя **(4)** с CB[7] достаточно велики, что свидетельствует об их высокой термодинамической стабильности (таблица 6.1). Высокая устойчивость комплексов была благоприятна для того, чтобы даже при низкой концентрации красителей в экспериментах по изучению их флуоресценции можно было добиться почти полного перевода красителей в комплексы.

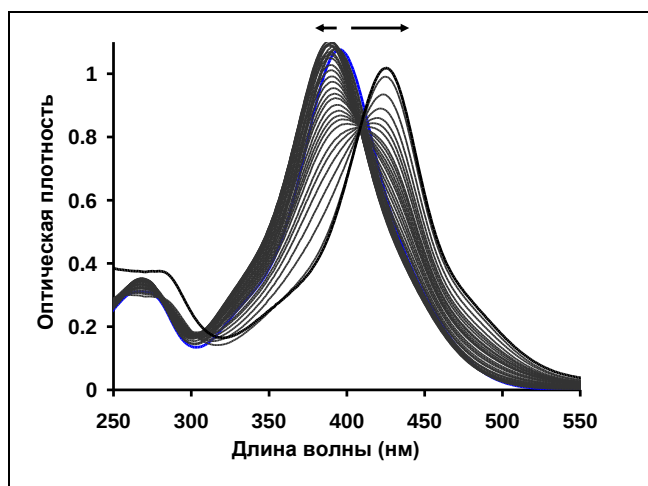


Рисунок 6.7. Спектрофотометрическое титрование красителя **(4)** кукурбитурилом CB[7] в H_2O ; $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{CB}[7]} = 0 \div 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

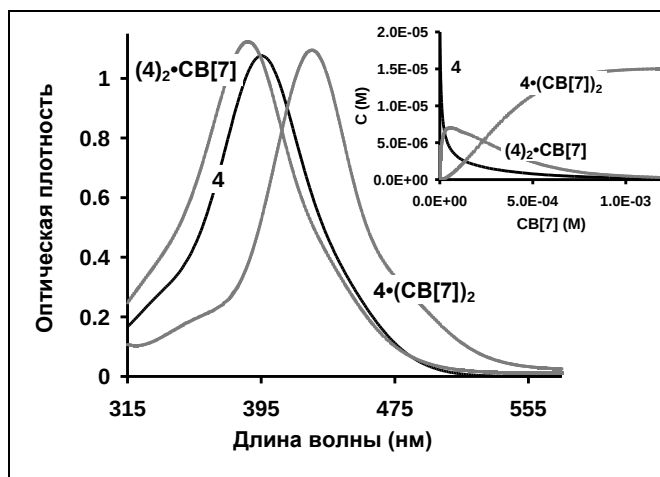


Рисунок 6.8. Спектры поглощения свободного красителя **(4)** и его комплексов с CB[7] состава 2:1 и 1:2, рассчитанные на основе данных спектрофотометрического титрования в воде. Верхний график показывает зависимость концентрации красителя **(4)** и его комплексов от концентрации CB[7] в растворе.

С использованием рассчитанных значений констант устойчивостей была построена зависимость равновесных концентраций комплексов и свободного красителя **(4)** от количества CB[7], добавленного в процессе титрования (вставка на рисунке 6.8). Из графиков на рисунке 6.8 следует, что соотношение **(4)**:CB[7], при котором достигается

максимальная концентрация комплекса **(4)•CB[7]•(4)**, составляет 1:1.2, при этом в растворе, помимо комплекса **(4)•CB[7]•(4)**, присутствуют в сравнимом количестве и свободный краситель и комплекс CB[7]•**(4)•CB[7]**. При соотношении **(4):CB[7]** = 1:60 основным в растворе является комплекс CB[7]•**(4)•CB[7]**.

Таблица 6.1. Спектральные характеристики и логарифмы констант устойчивости комплексов красителей (**1-8**) с CB[7] в H₂O при 293 К.

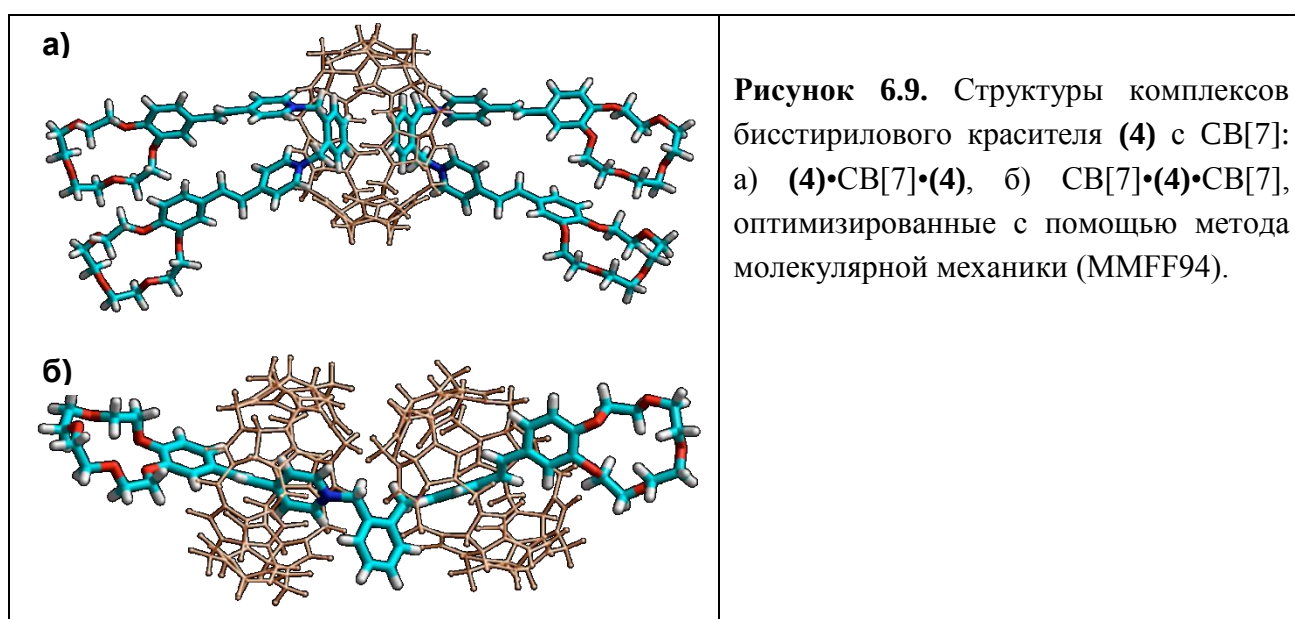
Соединение	$\lambda^{\text{погл}}/\text{нм}$ ($\Delta\lambda^{\text{погл}}/\text{нм}$)*	$\varepsilon \times 10^{-4}$ (л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	log K (M ⁻¹ или M ⁻²)	$\lambda^{\text{фл}}/\text{нм}$ ($\Delta\lambda^{\text{фл}}/\text{нм}$)**	$\Phi^{\text{фл}} \times 10^2$	Время жизни $\tau^{\text{фл}}/\text{пс}$
1	382	2.65	-	537	-	-
CB[7]• 1	407 (25)	2.32	5.98 ± 0.14	522 (-15)	-	-
2	382	2.70	-	545	2.56	122, 355
CB[7]• 2	407 (25)	2.35	5.36 ± 0.02	525 (-20)	3.19	470, 2100 (<1%)
7	456	2.81	-	608	1.1	77
CB[7]• 7	482 (26)	2.63	5.36 ± 0.02	597 (-11)	23.0	1700
8	525	2.91	-	604	0.9	8
CB[7]• 8	557 (32)	3.33	5.55±0.03	612 (8)	0.9	11
3	395	5.31	-	555	0.50	133, 465
3•CB[7]•3	385 (-10)	9.51	8.72 ± 0.06			
CB[7]• 3•CB[7]	425 (30)	5.38	7.45 ± 0.03	540 (-15), 710 (155)	0.65	110, 380, 1200
4	395	5.38	-	565	0.13	130, 440
4•CB[7]•4	385 (-10)	11.19	9.92 ± 0.08			
CB[7]• 4•CB[7]	425 (30)	5.47	7.81 ± 0.04	550 (-15), 700 (135)	0.57	110, 410, 1440
5	395	4.66	-	555	0.93	120, 340
5•CB[7]•5	400 (5)	8.33	8.5 ± 0.1			
CB[7]• 5•CB[7]	425 (30)	5.10	7.34 ± 0.06	635 (80)	2.74	137, 410, 1750
6	395	4.42	-	555	3.06	122, 330
6•CB[7]•6	400 (5)	9.46	8.6 ± 0.3			
CB[7]• 6	385 (-10)	4.53	4.09 ± 0.07	540 (-15)	6.03	135, 400, 1400 (<1%)

* $\Delta\lambda^{\text{погл}}(\text{нм}) = \lambda^{\text{погл}}(\text{комплекс}) - \lambda^{\text{погл}}(\text{краситель})$

** $\Delta\lambda^{\text{фл}}(\text{нм}) = \lambda^{\text{фл}}(\text{комплекс}) - \lambda^{\text{фл}}(\text{краситель})$

Молекулярное моделирование геометрии комплексов, с учетом полученного состава, было проведено с использованием метода молекулярной механики (MMFF94). Состав 2:1 соответствует такому расположению молекул красителей в комплексе **(4)•CB[7]•(4)**, при котором в результате сближения хромофорных фрагментов молекулы красителя

происходит координация кватернизированных атомов азота двух молекул красителя **(4)** по обоим кислородным порталам СВ[7] с образованием внутримолекулярного сэндвича. При этом центральные *орто*-ксилиленовые «спейсеры» располагаются внутри полости СВ[7] в стопке друг над другом (рисунок 6.9). Предполагается, что такое взаимодействие карбонильных групп СВ[7] с положительно-заряженным атомом азота красителя приводит к уменьшению акцепторной способности пиридиния, что отрицательно сказывается на эффективности переноса заряда с донорной на акцепторную часть хромофора. Это приводит к наблюдаемому экспериментально сдвигу длинноволновой полосы поглощения комплекса **(4)•СВ[7]•(4)** в область коротких длин волн. Комплекс СВ[7]•**(4)**•СВ[7] состава 1:2 имеет линейную структуру с локализацией СВ[7] на пиридиниевых фрагментах молекулы красителя **(4)**.



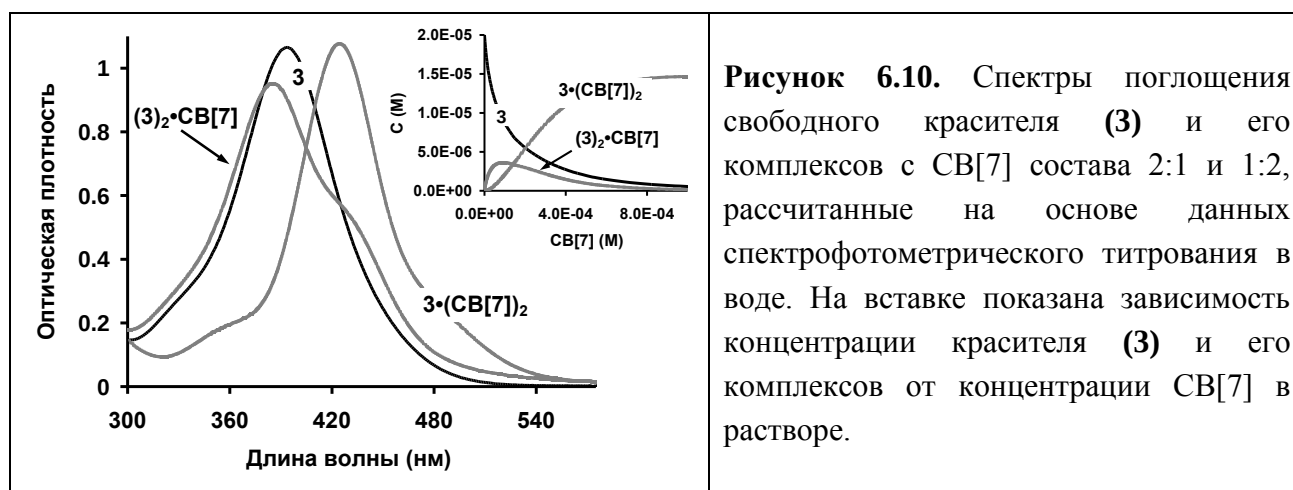
Дополнительным доказательством образования комплексов с бисстириловым красителем **(4)** служат данные масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, которые показали наличие характерных молекулярных пиков (таблица 6.2). Нам удалось определить, что водный раствор красителя **(4)** в присутствии различного количества СВ[7] содержит не только комплексы состава 2:1 и 1:2, но также и комплекс состава 1:1, который не удалось выявить из спектрофотометрического титрования, но который может образовываться на промежуточных стадиях комплексообразования.

Аналогичные исследования были проведены с бисстириловыми красителями **(3,5)**, где в качестве центрального связующего звена между двумя хромофорами используется алкильная цепочка, а также *мета*-ксилиленовый фрагмент. Было показано, что картина комплексообразования для красителей **(3,5)** в целом идентична картине, наблюдаемой для бисстирилового красителя **(4)** с *орто*-ксилиленовым «спейсером» (рисунки 6.10, 6.11).

Таблица 6.2. Данные масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением для комплексов стирилового красителя **(4)** с CB[7] в H₂O.

Краситель:CB[7]	<i>m/z</i>	Состав комплексов
(4) :CB[7] = 1:3	1004.4	$[\mathbf{4}(\text{CB}[7])]^{2+}$
	1668.5	$[\mathbf{4}_2(\text{ClO}_4)_3\text{Na}_1\text{CB}[7](\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$
	1763.4	$[\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_2\text{CB}[7]_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
(4) :CB[7] = 1:30	1004.4	$[\mathbf{4}(\text{CB}[7])]^{2+}$
	1585.3	$[\mathbf{4}(\text{CB}[7])_2]^{2+}$
	1667.7	$[\mathbf{4}_2(\text{ClO}_4)_4\text{CB}[7](\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
	1763.1	$[\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_2\text{CB}[7]_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Добавление аликвот CB[7] к растворам красителей приводит к образованию сэндвичевых и линейных комплексов состава 2:1 и 1:2. Рассчитанные константы устойчивости для соответствующих видов комплексов имеют близкие значения, что также говорит о схожей геометрии образующихся комплексов. В таблице 6.1 суммированы основные физико-химические параметры красителей и их комплексов.



Для бисстирилового красителя **(6)** с *пара*-ксилиленовым фрагментом схема комплексообразования отличается. Согласно расчетам, первоначально в растворе образуется комплекс **(6)•CB[7]•(6)**, содержащий две молекулы красителя на одну молекулу CB[7], который мы наблюдали и для бисстириловых красителей **(3-5)**. Однако с ростом концентрации CB[7] в растворе равновесие смещается в сторону комплекса **(6)•CB[7]** состава 1:1. Образование данных видов комплексов сопровождается небольшими, от 5 до 10 нм, изменениями положения длинноволновых полос поглощения (рисунок 6.12).

Таким образом, в зависимости от соотношения в растворе бисстириловых красителей и CB[7], были обнаружены внутримолекулярные сэндвичевые комплексы **(L)•CB[7]•(L)**, где L = **(3-6)**, комплексы состава 1:1, образующиеся на промежуточных стадиях в процессе

комплексобразования, а также линейные комплексы $\text{CB}[7] \cdot (\text{L}) \cdot \text{CB}[7]$, где $\text{L} = (3-5)$, и $(6) \cdot \text{CB}[7]$, преобладающие при избытке $\text{CB}[7]$ (схема 6.2).

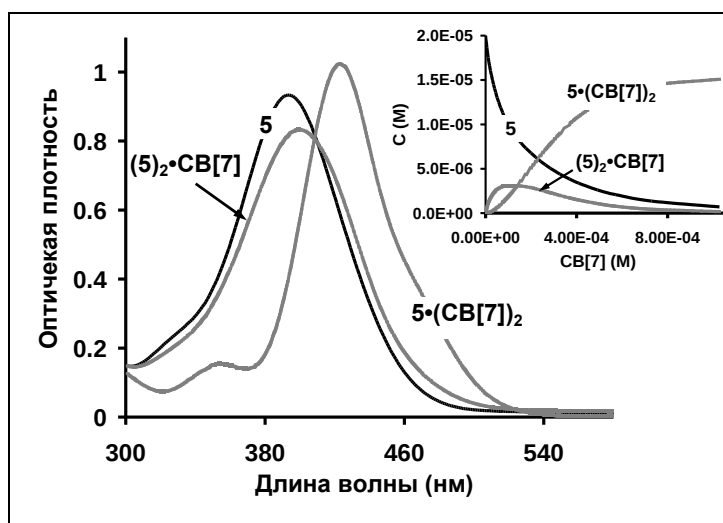


Рисунок 6.11. Спектры поглощения свободного красителя (5) и его комплексов с $\text{CB}[7]$ состава 2:1 и 1:2, рассчитанные на основе данных спектрофотометрического титрования в воде. На вставке показана зависимость концентрации красителя (5) и его комплексов от концентрации $\text{CB}[7]$ в растворе.

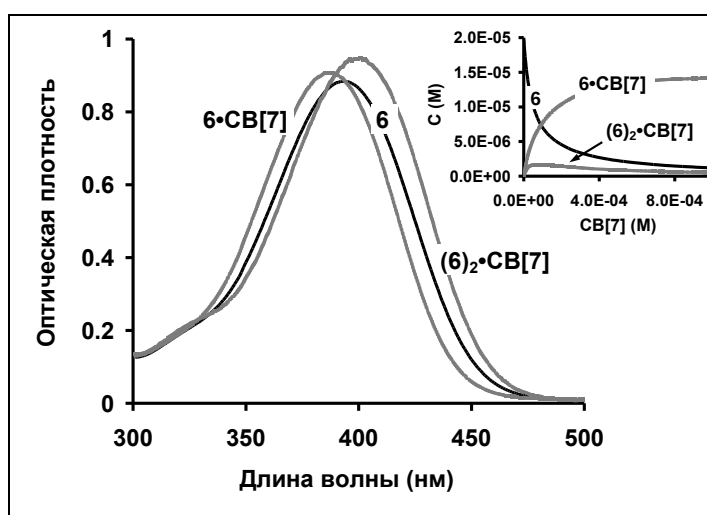
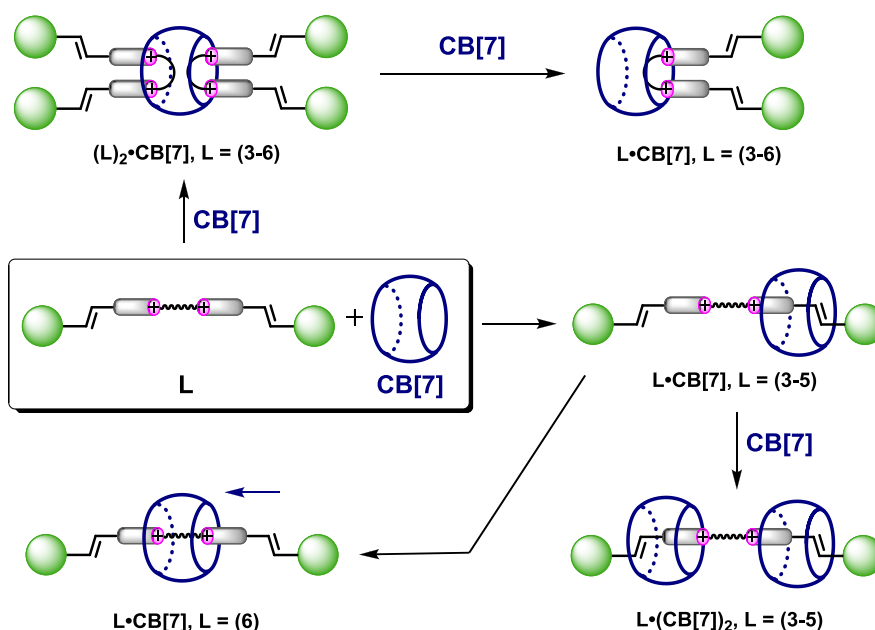


Рисунок 6.12. Спектры поглощения свободного красителя (6) и его комплексов с $\text{CB}[7]$ состава 2:1 и 1:1, рассчитанные на основе данных спектрофотометрического титрования в воде. На вставке показана зависимость концентрации красителя (6) и его комплексов от концентрации $\text{CB}[7]$ в растворе.

Схема 6.2



6.1.2. Рентгеноструктурный анализ комплекса стирилового красителя (6) с кукурбит[7]урилом

Нам удалось подобрать условия для получения кристаллов комплекса (6)•СВ[7] и изучить его структуру методом РСА. Кристалл образован двумя структурными единицами – дикатионным красителем (6) и СВ[7], который локализован на центральном *пара*-ксилиленовом фрагменте. Состав и строение независимой части кристаллической ячейки показаны на рисунке 6.13.

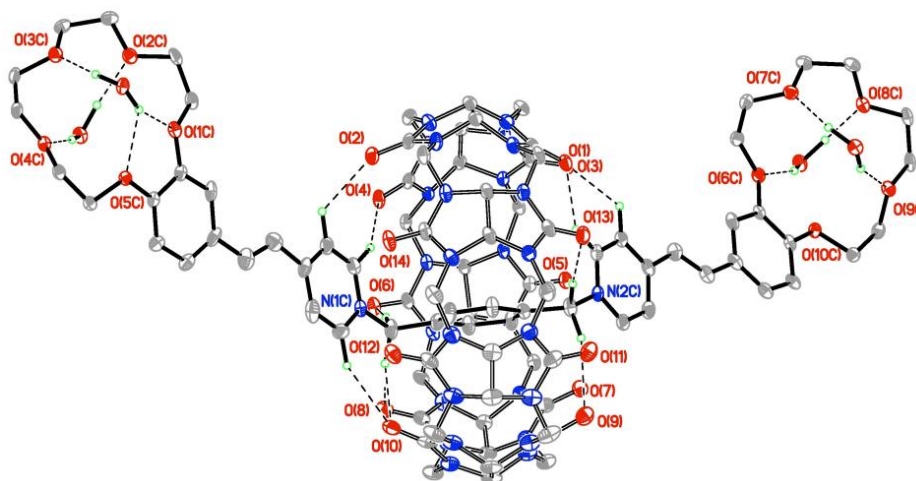


Рисунок 6.13. Строение независимой части кристаллической ячейки комплекса (6)•СВ[7].

В кристалле краситель (6) существует в виде конформации Z-типа. Двугранные углы между плоскостями пиридиновых циклов и плоскостью центрального бензольного ядра N(1C)–C(7C)–C(1C) и N(2C)–C(29C)–C(4C) составляют 112.8° и 112.6° , соответственно. Анализ межатомных расстояний показал, что дикатионный краситель (6) удерживается на своем положении в полости СВ[7] за счет многочисленных водородных связей C–H...O, образующихся между атомами водородами пиридиния красителя (6) и C=O группами СВ[7]. Параметры этих водородных связей следующие: расстояние H...O в среднем составляет 2.2–2.5 Å с углами C–H...O в диапазоне $134\text{--}168^\circ$. Следует также отметить, что энергия этих взаимодействий достаточно большая, 3–4 ккал/моль, что, как мы полагаем, играет существенную роль в стабилизации инклюзивного комплекса (6)•СВ[7]. Обе краун-эфирные группы красителя (6) образуют слабые водородные связи с двумя молекулами воды с межатомным расстоянием O...O 2.77–3.18 Å. При этом молекулы воды в полости краун-эфира принимают скрещенную конформацию. Оставшиеся 29 молекул воды окружают инклюзивный катионный комплекс наряду с перхлорат анионами, образуя расширенную 3D систему водородных связей.

6.1.3. Изучение комплексообразования стироловых красителей с кукурбит[7]урилом методом спектроскопии ЯМР

Для определения структуры комплексов применялась 1D и 2D ЯМР спектроскопия. Было исследовано комплексообразование красителей (**2-5, 7, 8**) с CB[7] в D₂O. Крайне низкая растворимость красителя (**6**) в воде не позволила проанализировать структуру его комплексов методом ЯМР. Для соотнесения сигналов в молекулах красителей были проведены двумерные эксперименты, позволяющие выявить гомоядерные ¹H-¹H (COSY, NOESY, ROESY) и гетероядерные ¹H-¹³C (HSQC, HMBC) взаимодействия.

Комплексообразование моностириловых красителей (**2,7,8**).

На основании идентичности акцепторных фрагментов молекул красителей (**2,7,8**), а также высокого сродства CB[7] к положительно заряженным частицам мы предположили, что местом связывания CB[7] для всех трех красителей будет метилпиридиниевый фрагмент. Анализ спектров ПМР позволил подтвердить это предположение для комплексов (**2**)•CB[7] и (**7**)•CB[7] (рисунок 6.14).

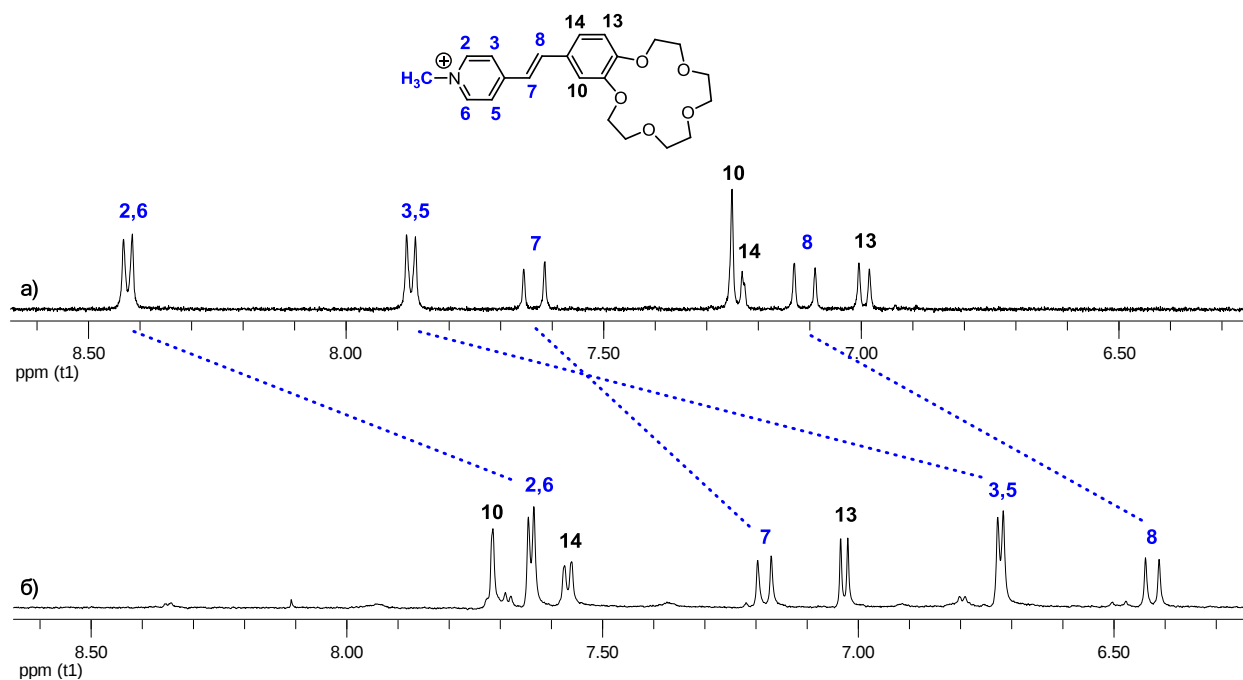


Рисунок 6.14. Спектры ЯМР ¹H в D₂O: а) краситель (**2**); б) краситель (**2**) в присутствии 1 эквивалента CB[7].

Из рисунка 6.14 следует, что в область экранирования полостью CB[7] попадают протоны пиридиниевого фрагмента Н(2), Н(6), Н(3), Н(5) и СН₃ группы, а также протоны Н(7) и Н(8) двойной С=С связи красителя (**2**). Величина химического сдвига достигает 1.14 м.д. для протонов Н(3) и Н(5) пиридиния. Химические сдвиги сигналов протонов Н(2), Н(6) и СН₃ группы меньше, но также достаточно существенны и находятся в пределах 0.78-0.14 м.д. Протоны Н(10) и Н(14), относящиеся к бензольному кольцу бензокраун-эфира,

испытывают дезэкранирующее влияние полости CB[7] и их сигналы смещаются в слабые поля на 0.47 и 0.34 м.д., соответственно. Наблюдаемая совокупность химических сдвигов характерна для образования комплекса **(2)•CB[7]** с локализацией CB[7] на этиленпиридиновый фрагменте молекулы красителя.

Для красителя **(7)** были зафиксированы сходные эффекты в спектрах ПМР в присутствии CB[7].

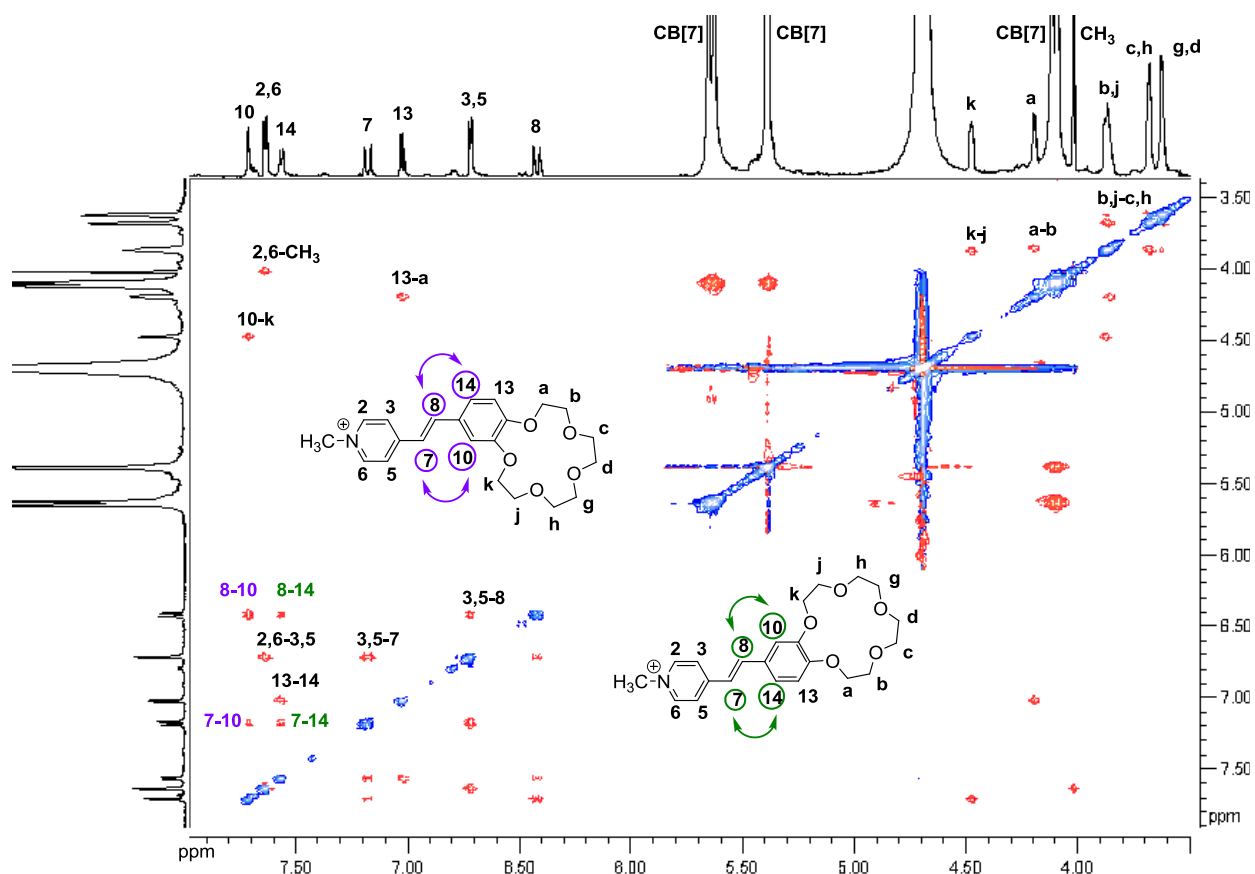


Рисунок 6.15. Спектр ROESY раствора красителя **(2)** в D₂O в присутствии 1 эквивалента CB[7].

Для правильной интерпретации резонансных сигналов в спектре ПМР красителя **(2)** в присутствии CB[7] были использованы методы двумерной спектроскопии ЯМР. Анализ COSY спектра позволил выявить спин-спиновые взаимодействия пар протонов H(2,6)-H(3,5) и H(13)-H(14) ароматической части, H(7)-H(8) двойной связи, а также H(a,k)-H(b,j) и H(c,h)-H(d,g) краун-эфира. Кросс-пики, обусловленные ядерным эффектом Оверхаузера, позволяют соотнести протоны по внутримолекулярным взаимодействиям (рисунок 6.15). Кросс-пик на 7.64 м.д. с синглетом в алифатической области при 4.02 м.д. позволяет подтвердить соотнесение сигналов H(2) и H(6), которые являются магнитно эквивалентными, а также выявить сигналы протонов метильной группы. Аналогично, корреляция сигналов на 6.72 м.д. с протонами двойной связи на 7.18 и 6.42 м.д. позволяет подтвердить отнесение сигналов протонов H(3,5). Показательными также являются

пространственные взаимодействия протонов Н(10)-Н(к) при 7.71 и 4.47 м.д., а также протонов Н(13)-Н(а) при 7.03 и 4.19 м.д. Эти данные, наряду с результатами COSY спектра, позволяют идентифицировать протоны в краун-эфирном фрагменте, а также подтвердить соотношение протонов бензольного фрагмента.

В состав молекулы красителя (**2**) входит несимметричный фрагмент бензо-15-краун-5-эфира. Поэтому можно предположить существование в растворе нескольких конформеров, образующихся при вращении фрагментов молекулы вокруг связи этилен-бензокраунэфир. Действительно, наличие в ROESY спектре комплекса (**2**)•СВ[7] кросс-пииков протонов Н(10)-Н(7) и Н(10)-Н(8), а также Н(14)-Н(7) и Н(14)-Н(8) свидетельствует о присутствии в растворе смеси двух конформеров с *син*- и *анти*-расположением бензо-15-краун-5-эфира относительно двойной связи. Однако скорость взаимопревращения конформеров слишком велика во временной шкале ЯМР, поэтому в спектре ПМР проявляется только один усредненный набор сигналов протонов этих двух конформеров.

Анализ спектров ПМР красителя (**8**) и комплекса (**8**)•СВ[7] привел к интересным и неожиданным результатам (рисунок 6.16). Согласно значению КССВ $^3J_{\text{транс}} = 15.3$ Гц протонов Н(7) и Н(8) двойной связи, исходный краситель (**8**) в растворе существует в виде *Е*-изомера. Значения КССВ для протонов Н(2,6), и Н(3,5) пиридиниевого и Н(10), Н(11) тиафенового фрагментов равны $^3J_{\text{транс}} = 6.9$ Гц и $^3J_{\text{транс}} = 4.3$ Гц, соответственно, что характерно для данного вида групп протонов.

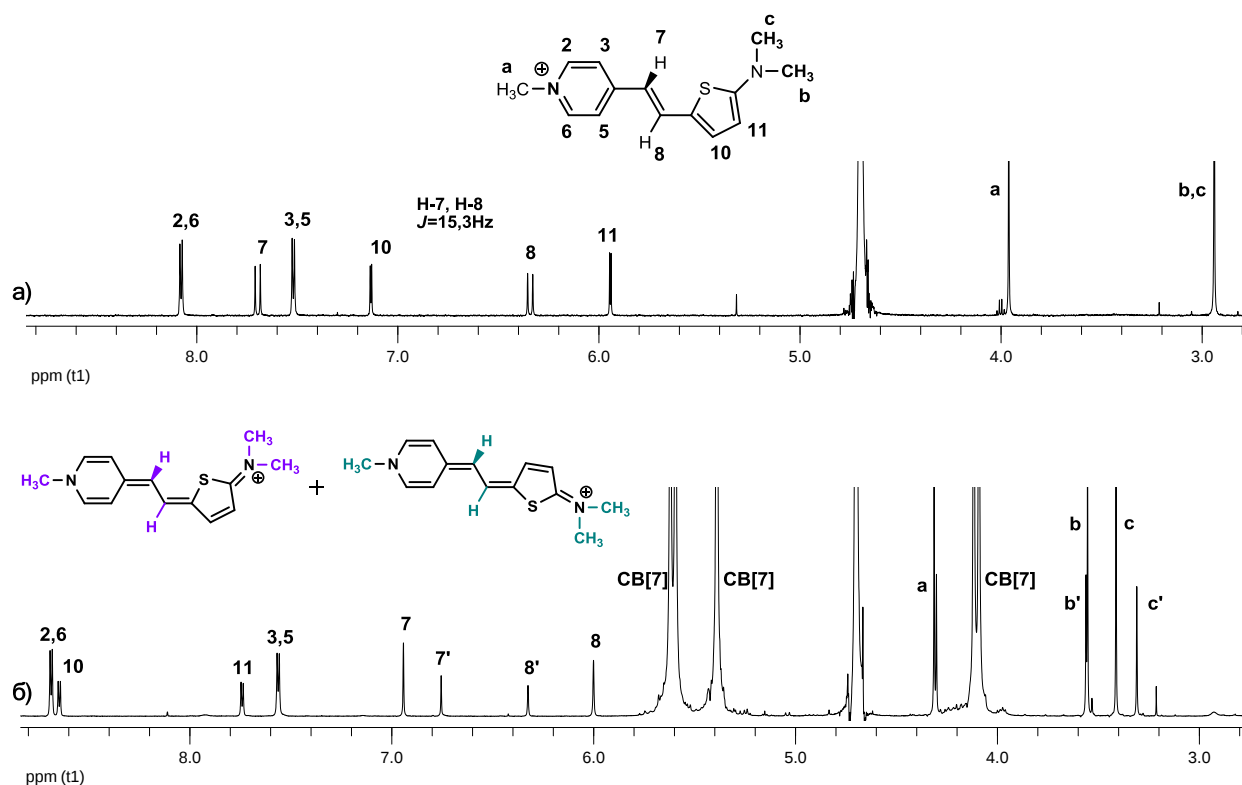


Рисунок 6.16. Спектры ЯМР ^1H в D_2O : а) краситель (**8**); б) краситель (**8**) в присутствии 1 эквивалента СВ[7].

Добавление СВ[7] в раствор приводит к существенным изменениям в спектре ПМР красителя **(8)**. В отличие от исходного красителя в спектре комплекса **(8)•СВ[7]** отсутствуют сигналы протонов двойной связи с характерными КССВ в $^3J_{trans} = 15.3$ Гц. Вместо дублетов двойной связи в спектре наблюдается появление двух синглетов при 6.94 м.д. и 6.00 м.д, соответствующих протонам Н(7) и Н(8) соответственно. Также были обнаружены идентичные КССВ протонов Н(2,6) и Н(3,5) пиридиниевого и протонов Н(10), Н(11) тиюфенового фрагментов, равные $^3J_{trans} = 6.5-6.6$ Гц, что свидетельствует о выравнивании длин связей. Кроме того, протоны Н(b) и Н(c) метильных заместителей диметиламиногруппы, которые в спектре исходного красителя **(8)** давали синглет при 2.94 м.д., в комплексе становятся магнитно неэквивалентными и проявляются в виде синглетов при 3.55 и 3.41 м.д. Наблюдаемые изменения, вероятно, связаны с переходом атома азота из sp^3 -гибридизации в sp^2 -гибридизацию с расположением заместителей в плоскости молекулы красителя.

Мы предположили, что в присутствии СВ[7] стабилизируется хиноидная структура молекулы красителя **(8)** с локализацией положительного заряда на атоме азота диметиламиногруппы.

Переход молекулы **(8)** в хиноидную структуру должен был бы вызвать сдвиг сигналов протонов метилпиридиния в сильные поля, а сигналов метильных протонов диметиламиногруппы и, вероятно, соседних протонов тиюфена - в слабые поля за счет акцепторного влияния появившегося положительного заряда на атоме азота диметиламиногруппы. В комплексе **(8)•СВ[7]** на протоны красителя **(8)**, попадающие в полость СВ[7], оказывается экранирующее влияние и их сигналы смещаются в сильные поля, а протоны, оставшиеся за пределами полости СВ[7], подвергаются дезэкранирующему влиянию и их сигналы смещаются в слабые поля. Если бы в комплексе СВ[7] с хиноидной формой красителя **(8)** кукурбитурил находился на пиридиниевом фрагменте, то в спектре ПМР должен был бы наблюдаться значительный сдвиг в сильные поля сигналов протонов CH_3 группы метилпиридиния и протонов Н(2,6) и Н(3,5) из-за суммарного влияния полости СВ[7] и ухода положительного заряда с атома азота пиридиния на атом азота диметиламиногруппы. Таких изменений в спектре ПМР при комплексообразовании отмечено не было. Напротив, сигналы указанных протонов сдвигаются в слабые поля на 0.34, 0.61 и 0.04 м.д., соответственно. Мы предположили, что перераспределение заряда в хиноидной структуре приводит к изменению места связывания СВ[7] и в комплексе **(8)•СВ[7]** кукурбитурил локализуется на положительно заряженной диметиламиногруппе тиюфенового фрагмента. Находясь в таком положении, СВ[7] оказывает экранирующее влияние на протоны диметиламиногруппы Н(b) ($\Delta\delta=0.61$ м.д.) и

H(c) ($\Delta\delta=0.47$ м.д.) и уменьшает акцепторное влияние положительного заряда. Сигналы оставшихся протонов под действием дезэкранирующего влияния полости кукурбитурила и акцепторного влияния положительно заряженного атома азота диметиламиногруппы достаточно сильно смещаются в слабые поля. Например, для протонов H(10) и H(11) изменение химических сдвигов при комплексообразовании составляет 1.80 и 1.52 м.д. Таким образом, совокупность изменений в спектре ПМР красителя **(8)** в присутствии CB[7] свидетельствует о стабилизации хиноидной структуры молекулы красителя и локализации CB[7] на положительно заряженной диметиламиногруппе тиофенового фрагмента.

Молекула красителя **(8)** содержит в своем составе несимметричный тиофеновый фрагмент и может существовать в растворе в виде нескольких конформеров. Очевидно, что и в комплексе **(8)•CB[7]** данный краситель также может существовать в виде нескольких конформеров. Особенностью комплекса **(8)•CB[7]** является то, что в его спектре ПМР, в отличие от комплекса **(2)•CB[7]**, наблюдаются два отдельных набора сигналов, относящихся к двум конформациям красителя **(8)**. В двух наборах сигналов различными являются только сигналы протонов H(a) (0.35 м.д.), H(b) (0.62 м.д.) и H(c) (0.37 м.д.) метильных групп, а также олефиновых протонов H(7) (6.76 м.д.) и H(8) (6.33 м.д.). Сигналы остальных протонов пиридиниевого и тиофенового фрагментов совпадают для обоих конформеров. В спектрах ЯМР ^{13}C и HSQC также присутствуют углеродные сигналы от обоих конформеров. К сожалению, в виду плохой разрешенности ROESY спектра (из-за недостаточной растворимости комплекса в водном растворе) не удалось выявить значимые кросс-пики, которые позволили бы полностью отнести наблюдаемые сигналы протонов к отдельным конформерам. Однако на основании интегральных интенсивностей мы смогли установить соотношение этих конформеров в растворе, которое составило 2:1.

Идентификация всех протонов в комплексе **(8)•CB[7]** проводилась аналогично комплексу **(2)•CB[7]** с использованием методов двумерной спектроскопии ЯМР. Спин-спиновые взаимодействия пар протонов H(2,6)-H(3,5) пиридиниевого, H(10)-H(11) тиофенового фрагментов, а также олефиновых H(7)-H(8), H(7')-H(8') и метильных протонов H(b)-H(c), H(b')-H(c') обоих конформеров были определены из анализа COSY спектра. С помощью анализа пространственных контактов в спектре ROESY (рисунок 6.17) было проведено соотнесение протонов H(2,6) на 8.69 м.д. и выявлены протоны H(a) на 4.31 м.д., которые имеют общий кросс-пик (на рисунке 6.17 не показаны). Корреляция сигнала на 7.56 м.д. с двумя сигналами H(7) и H(8) на 6.94 и 6.00 м.д. позволяет подтвердить положение протонов H(3,5). Также присутствуют кросс-пики на 3.55 и 3.41 м.д., а также 3.56 и 3.31 м.д., подтверждающие пространственное взаимодействие пар протонов H(b)-H(c) и H(b')-H(c'), соответственно. Отнесение сигналов оставшихся протонов проводилось с

использованием предварительного прямого протон-углеродного соотношения по спектру HSQC и гетероядерной протон-углеродной корреляции HMBC.

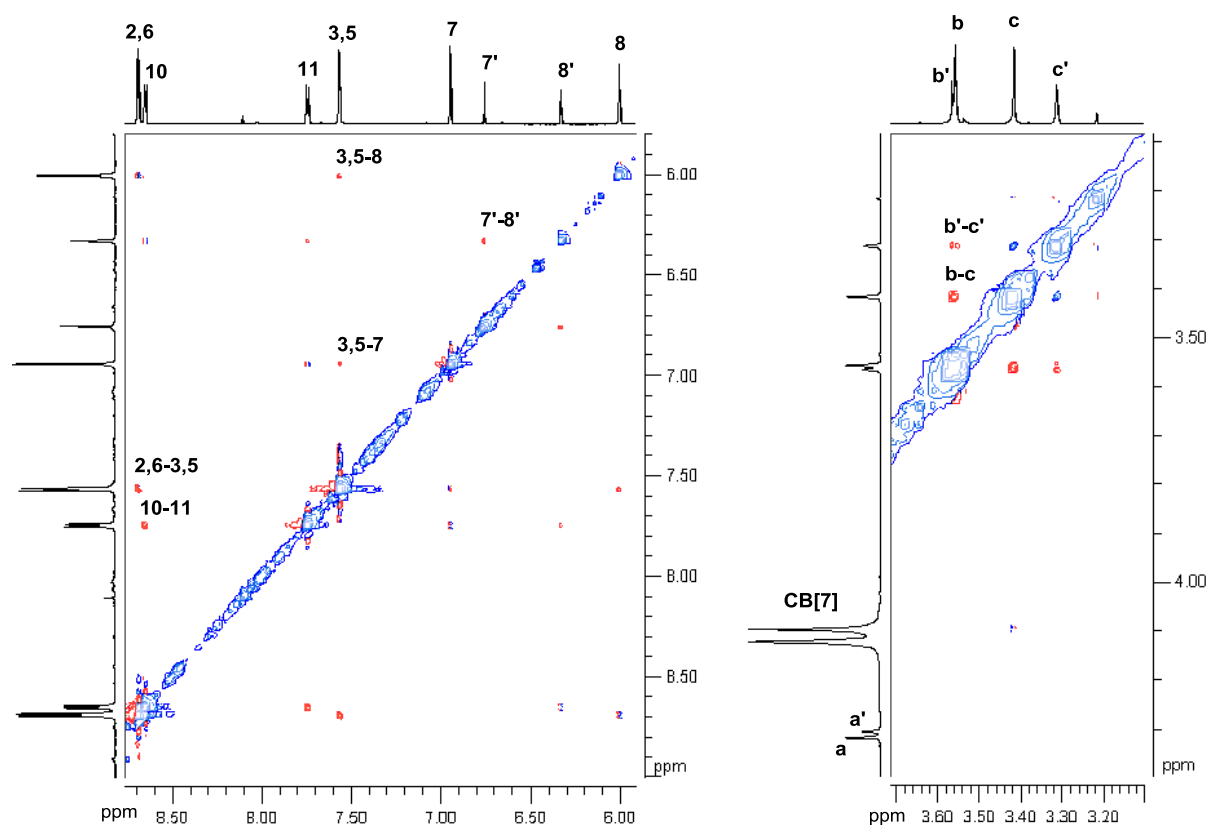


Рисунок 6.17. Спектр ROESY раствора красителя (**8**) в D₂O в присутствии 1 эквивалента CB[7].

На рисунке 6.18 представлены структуры комплексов CB[7]•(**L**), оптимизированные с помощью метода молекулярной механики (MMFF94) с учетом результатов оптической и ЯМР спектроскопии.

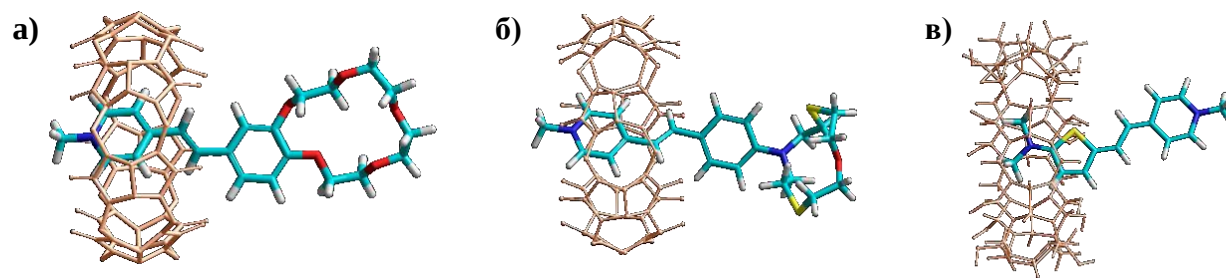


Рисунок 6.18. Оптимизированные структуры комплексов стироловых красителей (**2,7,8**) с CB[7]: а) (**2**)•CB[7], б) (**7**)•CB[7], в) (**8**)•CB[7] с помощью метода молекулярной механики (MMFF94).

Комплексообразование бисстириловых красителей (3-5).

На рисунке 6.19 приведен спектр ПМР красителя (**3**) и комплекса (**3**)•CB[7]•(**3**). Наибольшие сильнополюсные сдвиги на 0.12-0.33 м.д. наблюдаются для сигналов протонов центрального N-(CH₂)₃-N «спейсера», а также для сигналов протонов ароматической части Н(2), Н(3), что свидетельствует о капсулировании этих фрагментов полостью CB[7]. В то

же время сигналы алифатических Н(8), Н(15), Н(16) и ароматических Н(10), Н(14), Н(13) протонированы в слабые поля ($\Delta\delta$ 0.23-0.60 м.д.), что указывает на положение этих фрагментов с внешней стороны полости СВ[7]. Характер химических сдвигов позволил подтвердить высказанное на основании данных оптической спектроскопии предположение о более глубоком расположении красителя (**3**) внутри полости СВ[7] в комплексе (**3**)•СВ[7]•(**3**) по сравнению с другими бисстириловыми красителями. Действительно, в случае комплекса (**3**)•СВ[7]•(**3**) наблюдается смещение в сильные поля не только сигналов протонов центрального «спейсера», но и сигналов близлежащих протонов пиридиновых фрагментов.

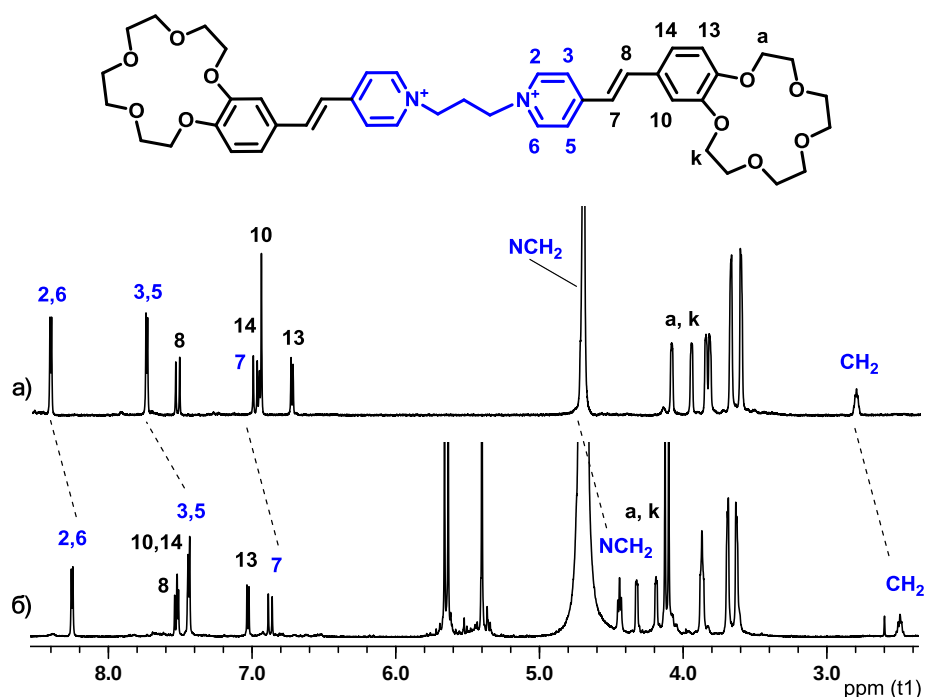


Рисунок 6.19. Спектры ЯМР ¹Н в D₂O: а) краситель (**3**); б) комплекс (**3**)•СВ[7]•(**3**), соотношение (**3**):СВ[7] = 1:0.8.

Аналогичные эксперименты были выполнены для красителей (**4,5**). Во всех случаях мы зафиксировали сходные эффекты в спектрах ПМР красителей в присутствии СВ[7].

Варьируя концентрацию СВ[7] в растворе красителя (**4**), нам удалось определить геометрию обоих комплексов (**4**)•СВ[7]•(**4**) и СВ[7]•(**4**)•СВ[7], состав которых был рассчитан из данных спектрофотометрического титрования. При эквимольном соотношении СВ[7] и красителя (**4**) в спектре ПМР (рис. 6.20) наблюдаются характерные химические сдвиги сигналов протонов, соответствующие комплексу (**4**)•СВ[7]•(**4**). Величина сильнополюсных сдвигов центрального «спейсера» оказалась существенно большей ($\Delta\delta$ 0.70-1.00 м.д.) по сравнению с аналогичными изменениями капсулированных групп протонов в комплексе (**3**)•СВ[7]•(**3**). Вероятно, в данном случае дополнительное

влияние создает анизотропный эффект бензольных колец двух молекул красителей (**4**), которые в полости CB[7] располагаются в стопке друг над другом.

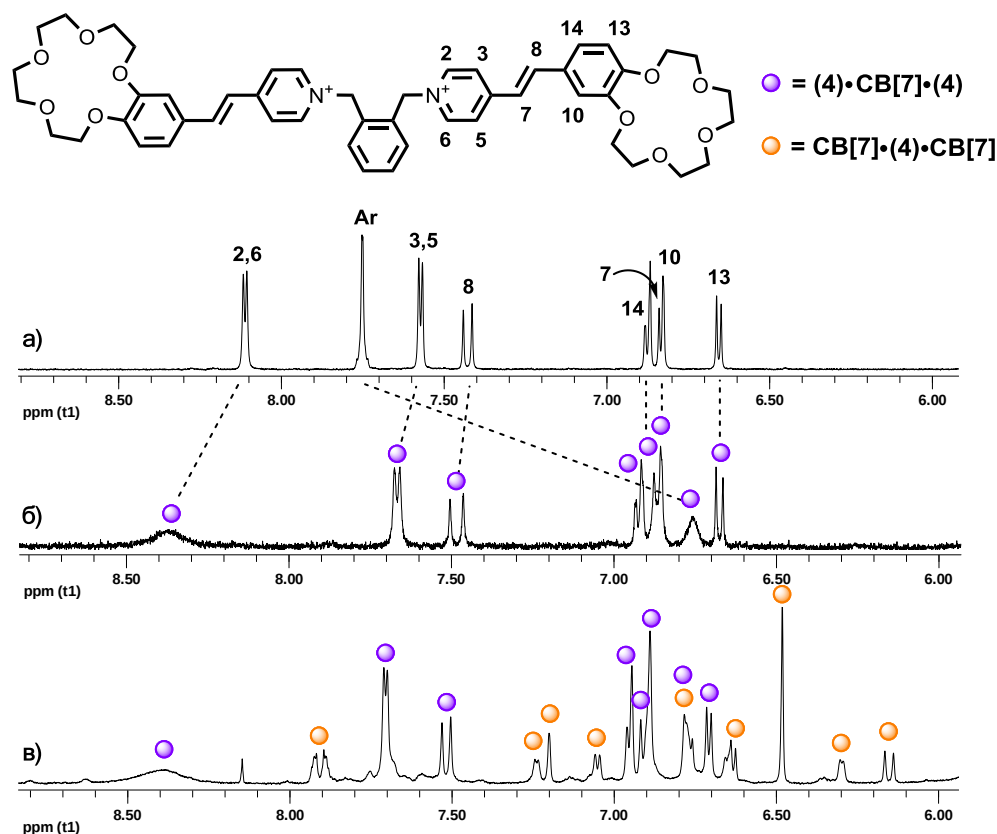
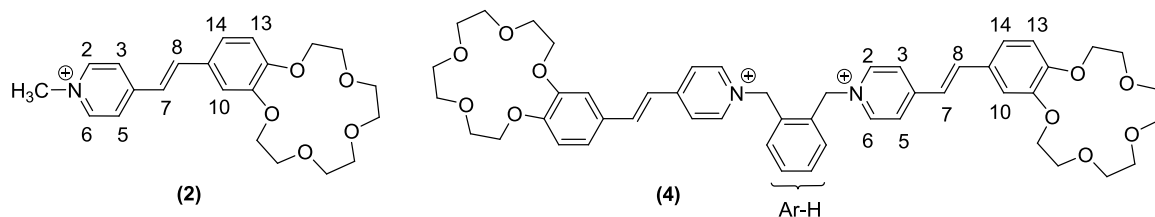


Рисунок 6.20. Спектры ЯМР ^1H (ароматическая часть) в D_2O : а) краситель (**4**); б) комплекс $(4) \cdot \text{CB}[7] \cdot (4)$, соотношение $(4) : \text{CB}[7] \approx 1 : 0.8$; в) комплекс $\text{CB}[7] \cdot (4) \cdot \text{CB}[7]$, соотношение $(4) : \text{CB}[7] \approx 1 : 7$.

При семикратном избытке CB[7] спектре ПМР нам удалось выделить две группы сигналов по принципу соответствия интегральных интенсивностей. Наряду с резонансными сигналами, которые можно отнести к комплексу $(4) \cdot \text{CB}[7] \cdot (4)$, наблюдается появление второго набора сигналов протонов. В условиях эксперимента происходит одновременное смещение сигналов гетероциклических и алифатических протонов обоих хромофорных частей молекулы красителя (**4**) в область сильных полей на 0.66–0.87 м.д. Это позволило приписать второму комплексу структуру с расположением CB[7] на обоих этиленпиридиновых фрагментах молекулы красителя – $\text{CB}[7] \cdot (4) \cdot \text{CB}[7]$. Промежуточный несимметричный комплекс с локализацией CB[7] только на одной гетероциклической части красителя методом ЯМР обнаружен не был. Как видно из таблицы 6.3, в случае комплекса $(4) \cdot \text{CB}[7] \cdot (4)$ в область экранирования попадают протоны центрального *орто*-ксилиленового фрагмента. Для комплексов $\text{CB}[7] \cdot (4) \cdot \text{CB}[7]$ и $\text{CB}[7] \cdot (2)$ место связывания кукурбитурила меняется и в область экранирования попадают протоны этиленпиридинового фрагмента соответствующего красителя.

Таблица 6.3. Изменение химических сдвигов протонов в спектрах ^1H ЯМР красителей **(2)** и **(4)** в присутствии СВ[7] в D_2O , $T=293\text{ K}$.



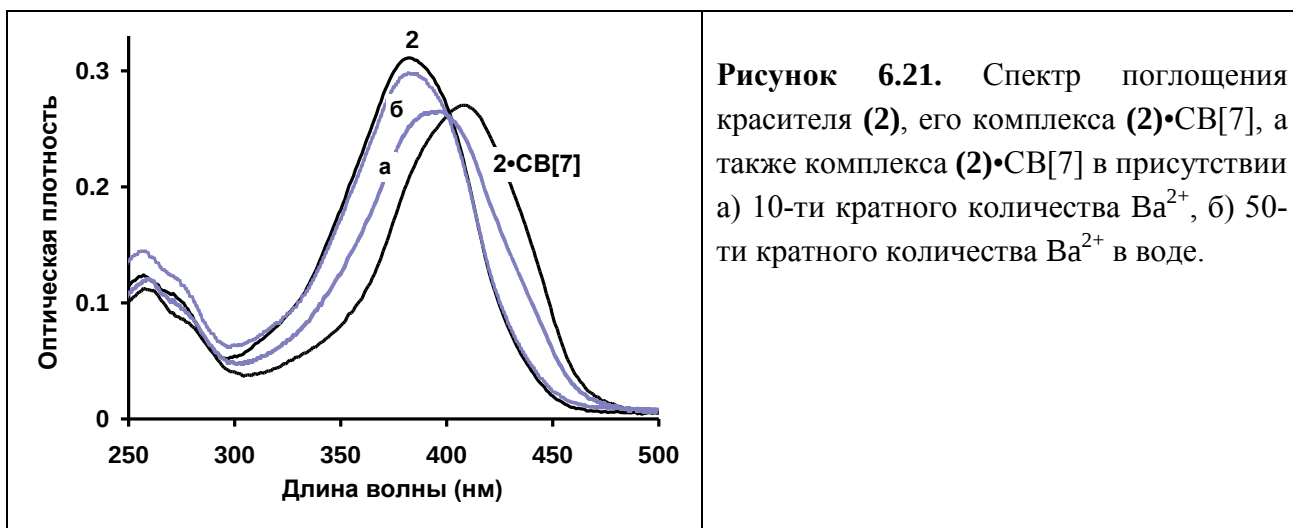
Комплекс	$\Delta\delta_{\text{H}}$, м.д. / $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{L}}$, м.д.								
	Ar-H	CH_2/CH_3	H-2,6	H-3,5	H-7	H-8	H-10	H-13	H-14
СВ[7]• (2)	-	-0.14	-0.78	-1.14	-0.68	-0.44	0.47	0.04	0.34
(4) •СВ[7]• (4)	-1.00	-0.70	0.26	0.10	0.04	0.05	0.03	0.02	0.05
СВ[7]• (4) •СВ[7]	0.15	0.73	-0.87	-1.27	-0.70	-0.66	0.41	-0.02	0.18

Анализируя изменения, наблюдаемые в спектрах ПМР красителей **(2-5)** в присутствии СВ[7], можно выделить следующие особенности, которые позволяют точно определить положение СВ[7] относительно молекулы красителя. Наблюдается сдвиг в область сильных полей сигналов протонов тех частей молекул красителя, которые находятся внутри полости СВ[7]. На оставшуюся часть молекулы красителя СВ[7] оказывает дезэкранирующее влияние. Поэтому сигналы протонов той части молекулы красителя, которая не попадает внутрь полости СВ[7], претерпевают сдвиг в область слабых полей. Причем величина слабopольного сдвига пропорционально уменьшается по мере удаления протонов красителя от полости СВ[7].

6.1.4. Комплексообразование стирилового красителя **(2)** с кукурбит[7]урилом в присутствии солей металлов

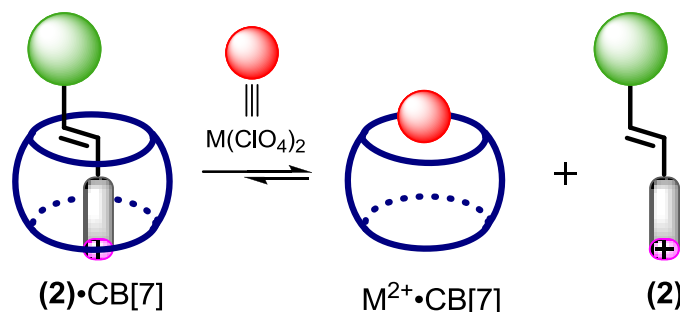
Помимо взаимодействия с органическими молекулами, СВ[7] образует стабильные комплексы с катионами различных по природе металлов. Краун-эфиры, входящие в состав молекул стироловых красителей, также могут координировать с катионами металлов. В нашей работе было проверено, какое влияние оказывает взаимодействие с катионами различных металлов ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) на систему краситель-кукурбитурил в целом, либо на отдельные ее компоненты.

Увеличение концентрации катионов металлов в растворе комплекса **(2)**•СВ[7] во всех случаях приводило к сдвигу максимума полосы поглощения, соответствующей комплексу **(2)**•СВ[7], в направлении положения полосы поглощения свободного красителя **(2)** (рисунок 6.21).



Наблюдаемый эффект можно объяснить предпочтительным связыванием катионов металлов кукурбитурилом, что приводит к разрушению комплекса (**2**)•CB[7] и вытеснению молекулы красителя из полости кукурбитурила в раствор (схема 6.3). Наибольшие спектральные изменения были отмечены для катионов Ba^{2+} : уже 10-кратный избыток катионов в растворе комплекса приводит к значительным спектральным изменениям, а при 50-кратном избытке максимум поглощения совпадает с максимумом поглощения свободного красителя (рисунок 6.21).

Схема 6.3



Разрушение комплекса было также подтверждено методом спектроскопии ЯМР на примере катионов Ba^{2+} . Об этом свидетельствует смещение химических сдвигов сигналов всех протонов красителя в комплексе (**2**)•CB[7] в сторону свободного красителя (**2**) при добавлении в раствор перхлората бария (рисунок 6.22).

Таким образом, была продемонстрирована возможность создания супрамолекулярных комплексов различного строения и состава по принципу «гость-хозяин» с участием молекул стироловых красителей (**1-6**) и CB[7]. Проведенное исследование также показало, что удаление молекул красителей из полости CB[7] возможно за счет конкурентного комплексообразования CB[7] с катионами металлов.

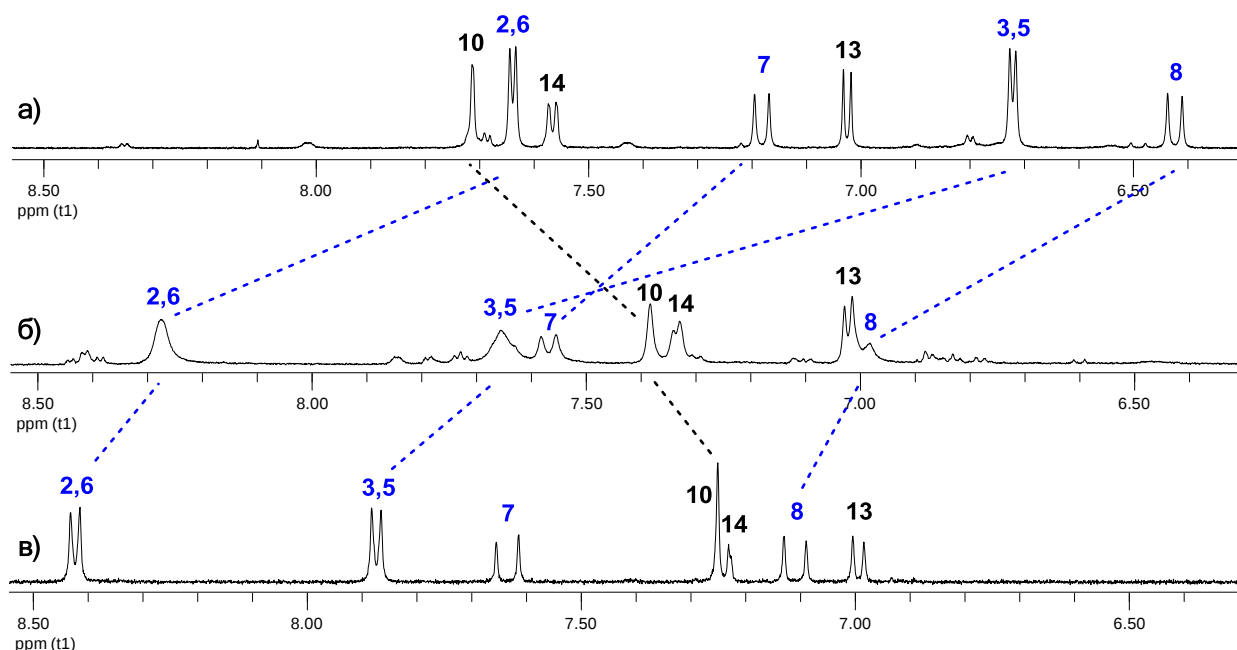
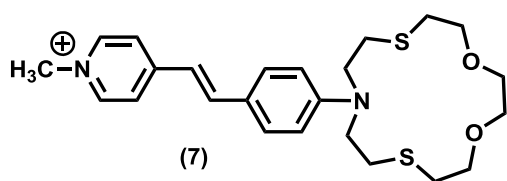


Рисунок 6.22. Спектры ЯМР ^1H в D_2O : а) комплекс $(2)\cdot\text{CB}[7]$, соотношение $(2):\text{CB}[7] \approx 1:1$; б) комплекс $(2)\cdot\text{CB}[7]$ в присутствии Ba^{2+} , соотношение $(2):\text{Ba}^{2+} \approx 1:3$; в) краситель (2) .

6.1.5. Кооперативное взаимодействие между стироловым красителем (7), катионами ртути и CB[7]



Замена в молекуле красителя (2) бензокраун-эфирного фрагмента на фенилаздитиа-краунэфир, образующего в воде прочные комплексы с катионами Hg^{2+} , может повлиять на поведение $\text{CB}[7]$ в комплексе с красителем

в присутствии катионов металлов. Чтобы подтвердить это предположение, нами было проведено спектрофотометрическое титрование красителя (7) и его комплекса $(7)\cdot\text{CB}[7]$ перхлоратом ртути.

Как было показано ранее, добавление к водному раствору красителя (7) раствора $\text{CB}[7]$ сопровождается батохромным сдвигом максимума длинноволновой полосы поглощения на 26 нм и небольшим понижением ее интенсивности, что связано с образованием комплекса состава $(7)\cdot\text{CB}[7]$ с константой устойчивости $\log K = 5.36 \pm 0.02$.

Наблюдаемый сдвиг максимума ДПП красителя (7) в присутствии перхлората ртути на 110 нм в коротковолновую область свидетельствует об образовании комплекса (7) с Hg^{2+} с координацией катиона по краун-эфирному фрагменту (рисунок 6.23). Однако определение константы устойчивости комплекса красителя (7) с катионами Hg^{2+} из данных прямого спектрофотометрического титрования оказалось невозможным из-за слишком высокого значения указанной константы. Наиболее очевидной причиной высокой устойчивости комплекса является образование прочных координационных связей $\text{Hg}^{2+} \dots \text{S}$ между атомами

серы фенилаздитиа-15-краун-5-эфира красителя (7) и катионом ртути, находящимся в полости краун-эфира.

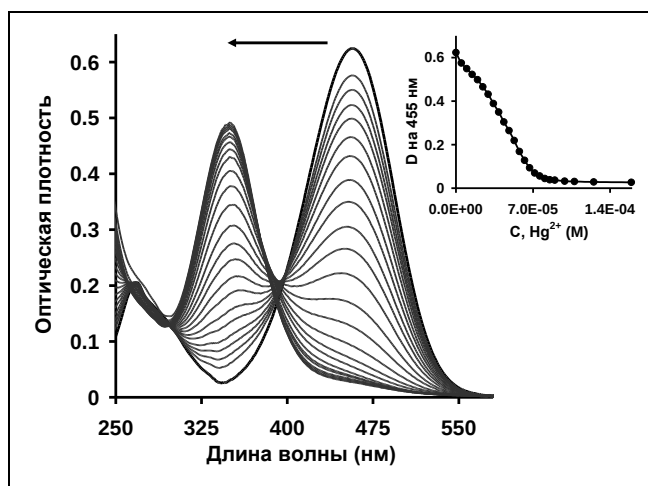


Рисунок 6.23. Спектрофотометрическое титрование красителя (7) перхлоратом ртути в H_2O ; $C_L=2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Hg^{2+}}=0 \div 1.6 \cdot 10^{-4} M$. На вставке показана зависимость оптической плотности раствора красителя (7) на длине волны $\lambda=455$ нм от концентрации катионов Hg^{2+} в растворе.

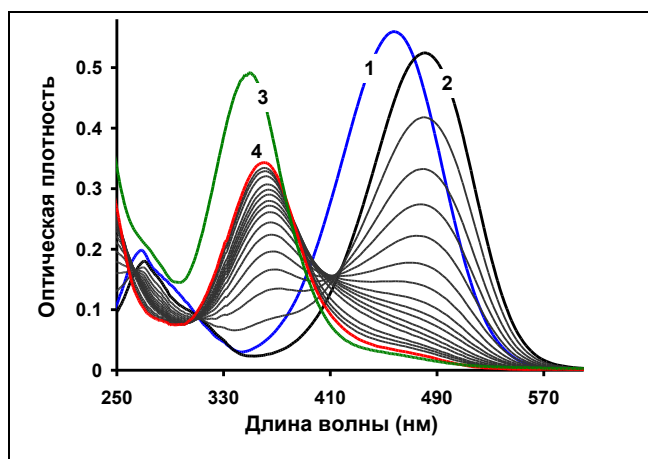


Рисунок 6.24. Спектрофотометрическое титрование раствора комплекса (7)•CB[7] перхлоратом ртути в H_2O ; $C_L=2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{CB[7]}=1.0 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Hg^{2+}}=0 \div 2.4 \cdot 10^{-4} M$. (1), (2), (3) и (4) – спектры поглощения красителя (7), комплексов (7)•CB[7], (7)• Hg^{2+} , CB[7]•(7)• Hg^{2+} , соответственно.

Анализ данных спектрофотометрического титрования комплекса (7)•CB[7] перхлоратом ртути показал, что избыток катионов Hg^{2+} в растворе не приводит к появлению спектра поглощения комплекса (7)• Hg^{2+} и, следовательно, не вызывает разрушения комплекса между CB[7] и молекулой красителя (7) (рисунок 6.24). В спектрах отмечено появление новой полосы с $\lambda_{max} = 361$ нм. Данная полоса характеризуется батохромным сдвигом на 15 нм по отношению к полосе поглощения комплекса (7)• Hg^{2+} и гипсохромным сдвигом на 95 и 121 нм по сравнению с полосами поглощения свободного красителя (7) и комплекса (7)•CB[7], соответственно. Спектрофотометрическое титрование раствора комплекса (7)• Hg^{2+} кукурбитурилом CB[7] приводит к аналогичному результату. Предполагается, что эта полоса соответствует тройному комплексу CB[7]•(7)• Hg^{2+} между молекулами красителя (7), катионами Hg^{2+} и CB[7].

Совокупность данных, полученных при анализе раствора, содержащего краситель (7), CB[7] и перхлорат ртути, методами спектроскопии ЯМР подтверждает существование тройного комплекса CB[7]•(7)• Hg^{2+} в водном растворе (рисунок 6.25). Для соотношения сигналов в молекуле красителя (7) и его комплексов были проведены двумерные

эксперименты, позволяющие выявить гомоядерные ^1H - ^1H (COSY, NOESY) взаимодействия. Так, добавление перхлората ртути к красителю **(7)** приводит к слабопольному сдвигу сигналов практически всех протонов соединения. Сигналы протонов алифатической части молекул интерпретировать достаточно сложно вследствие значительного уширения. Наибольшие изменения в ароматической части отмечены для сигналов протонов Н(10), Н(14) и Н(11), Н(13) ($\Delta\delta$ 0.24 и 0.74 м.д. соответственно), относящихся к бензольному кольцу во фрагменте фенилазадитиакраун-эфира, а также сигналы олефиновых протонов Н(8) с КССВ $^3J_{\text{транс}} = 16.0$ Гц ($\Delta\delta$ 0.27 м.д.).

Добавление СВ[7] к раствору красителя **(7)** приводит к комбинации сильнопольных и слабопольных сдвигов сигналов протонов. В область экранирования полости СВ[7] попадают протоны Н(2), Н(6) и Н(3), Н(5) гетероциклической части соединения, а также олефиновые Н(7) и Н(8) и ароматические Н(10) и Н(14) протоны. В то же время протоны Н(11) и Н(13) бензольного кольца во фрагменте фенилазадитиакраун-эфира подвержены дезэкранирующему влиянию полости СВ[7] и смещаются в слабые поля. Наблюдаемая совокупность химических сдвигов характерна для образования комплекса **(7)**•СВ[7] с локализацией СВ[7] на этиленпиридииниевом фрагменте молекулы красителя.

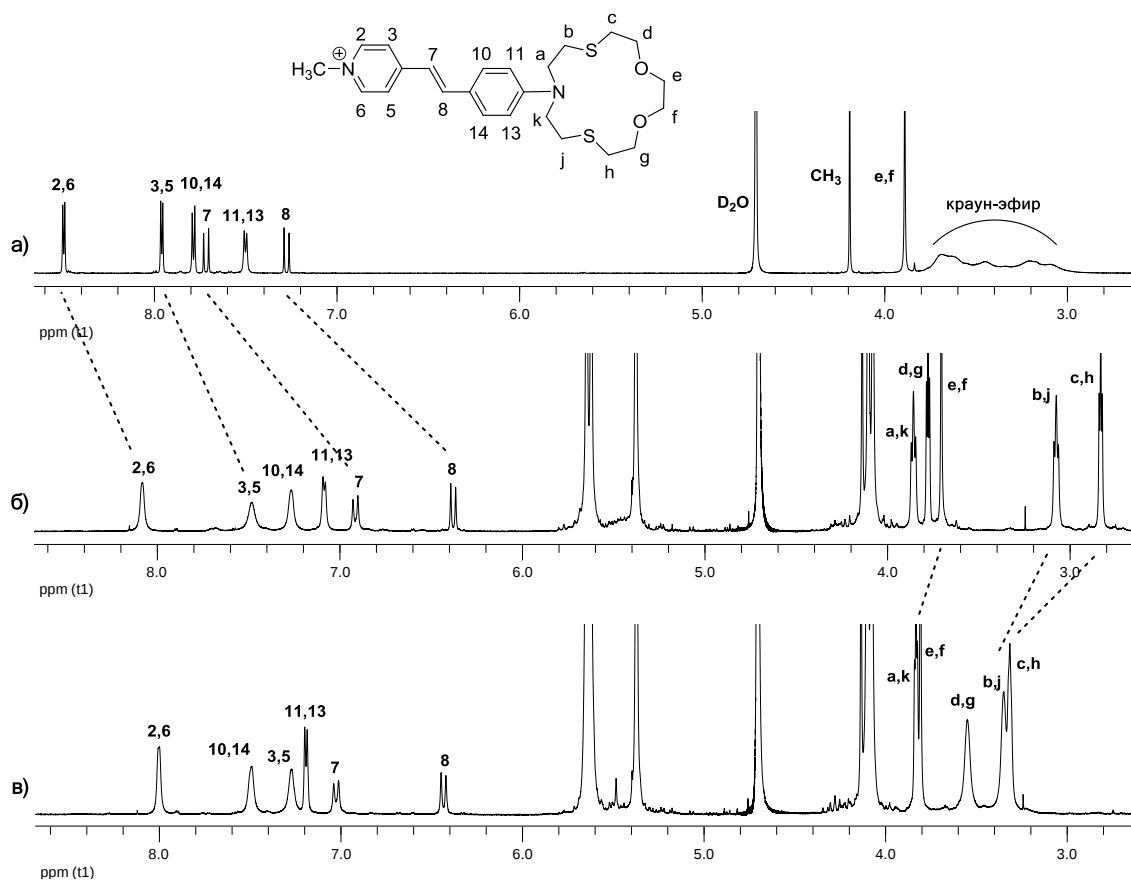
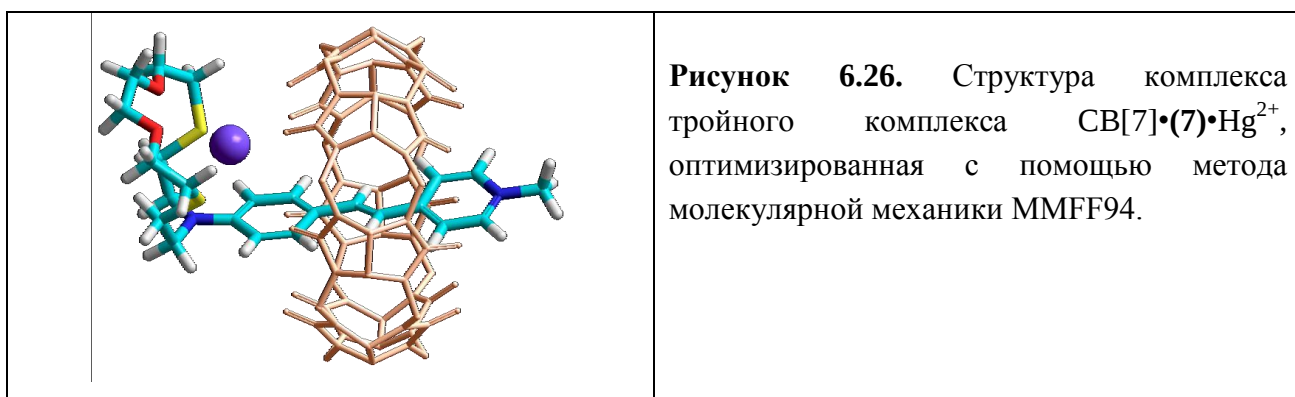


Рисунок 6.25. Спектры ЯМР ^1H в D_2O : а) краситель **(7)** в присутствии перхлората ртути, соотношение **(7)**: $\text{Hg}^{2+} \approx 1:1.3$; б) краситель **(7)** в присутствии СВ[7], соотношение **(7)**:СВ[7] $\approx 1:1.1$; в) краситель **(7)** в присутствии СВ[7] и перхлората ртути, соотношение **(7)**:СВ[7]: $\text{Hg}^{2+} \approx 1:1.4:1$.

Спектр ПМР тройной системы $\text{CB}[7]\cdot(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ отражает суммарную картину, наблюдаемую в спектрах ПМР раствора красителя (7) при добавлении к нему перхлората ртути или $\text{CB}[7]$ в отдельности. При этом наблюдается увеличение разрешения алифатической части спектра, что позволило соотнести протоны краун-эфирного фрагмента. Было отмечено смещение сигналов метиленовых протонов H(a) и H(k), H(b) и H(j), H(c) и H(h) в слабые поля ($\Delta\delta$ 0.12, 0.50 и 0.59 м.д. соответственно), обусловленное уменьшением электронной плотности на атомах углерода данных групп, что характерно для координации катионов металлов по краун-эфирному фрагменту. В то же время сигналы протонов H(2), H(6) и H(3), H(5) и H(7) и H(8) этиленпиридиниевого фрагмента остаются сдвинутыми в сильные поля ($\Delta\delta$ 0.32, 0.54, 0.57 и 0.53 м.д. соответственно), что подтверждает образование комплекса с кукурбитурилом.

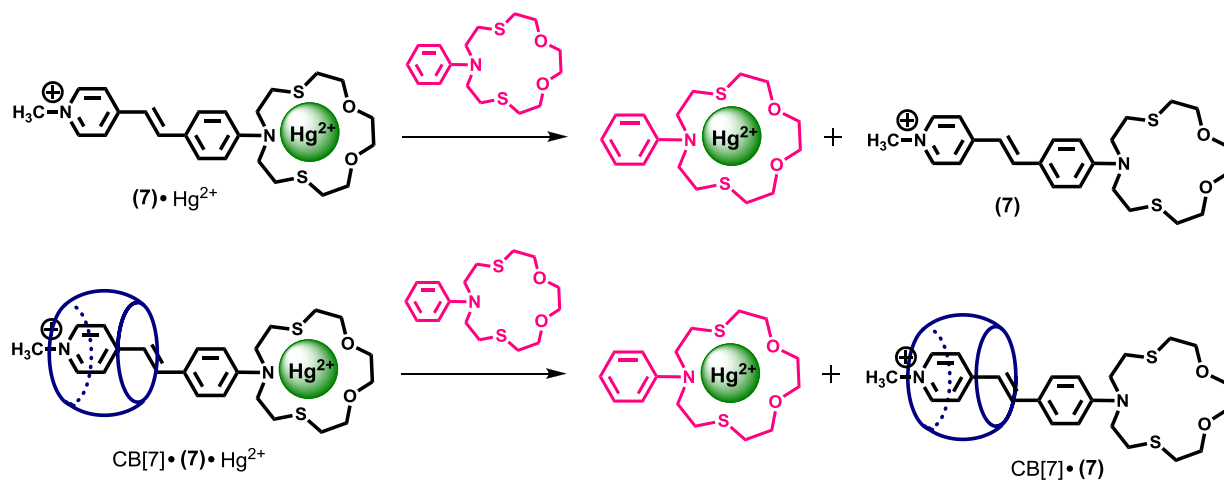
На рисунке 6.26 представлена предполагаемая структура тройного комплекса $\text{CB}[7]\cdot(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ на основе результатов оптической и ЯМР спектроскопии. Катионы Hg^{2+} одновременно связаны как с карбоксильными атомами кислорода $\text{CB}[7]$, так и с краун-эфиром молекулы красителя (7). Такое кооперативное взаимодействие должно было бы привести к более прочному связыванию катионов ртути комплексом $\text{CB}[7]\cdot(7)$ чем свободным красителем (7). Данное предположение было невозможно проверить путем определения соответствующих констант устойчивости методом прямого спектрофотометрического титрования из-за их слишком высоких значений. Поэтому мы определили относительные значения констант устойчивости из результатов спектрофотометрического титрования комплексов $\text{CB}[7]\cdot(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ и $(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ лигандом-конкурентом, в качестве которого был выбран фенилазадитиа-краунэфир (схема 6.4).



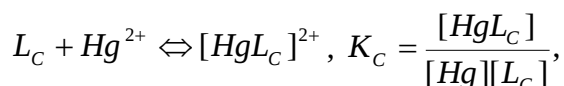
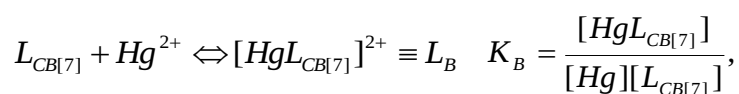
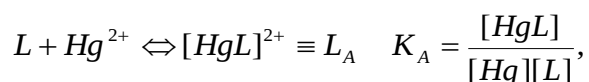
В обоих случаях наблюдалось вытеснение катионов Hg^{2+} из полости краун-эфира красителя (7) и связывание их с лигандом-конкурентом. Как видно из кривых зависимости оптической плотности растворов комплексов от концентрации фенилазадитиа-краунэфира, на вытеснение катионов Hg^{2+} из тройного комплекса $\text{CB}[7]\cdot(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ требуются бóльшие избытки лиганда-конкурента, чем на такое же вытеснение из комплекса $(7)\cdot\text{Hg}^{2+}$ (рисунок

6.27). Следовательно, в системе $CB[7] \cdot (7) \cdot Hg^{2+}$ катионы ртути связаны прочнее, чем в комплексе $(7) \cdot Hg^{2+}$.

Схема 6.4



Данные спектрофотометрического титрования комплексов раствором лиганда-конкурента были использованы для нахождения отношения констант устойчивостей соответствующих комплексов K_A/K_B . Были учтены следующие равновесия:



где L – краситель (7) , L_A – комплекс $CB[7] \cdot (7) \cdot Hg^{2+}$, L_B – комплекс $(7) \cdot Hg^{2+}$, L_C – фенилазадитиа-краунэфир, $L_{CB[7]}$ – комплекс $(7) \cdot CB[7]$.

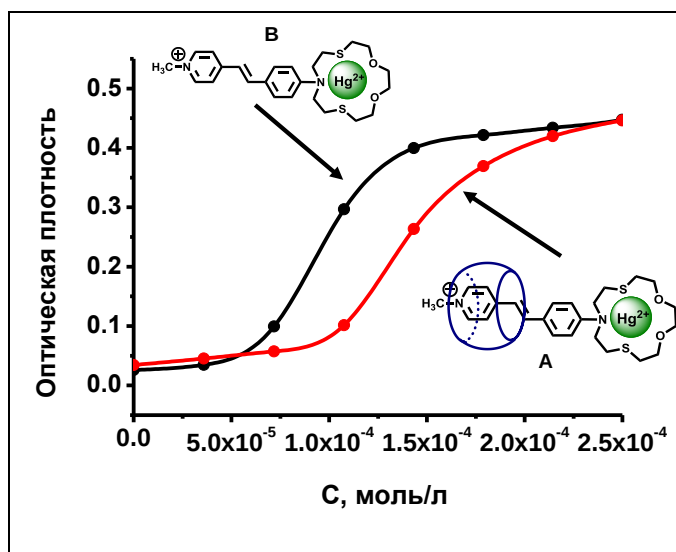


Рисунок 6.27. Зависимость оптической плотности растворов комплексов $(7) \cdot Hg^{2+}$ и $CB[7] \cdot (7) \cdot Hg^{2+}$ на 480 нм от концентрации фенилазадитиа-краунэфира в растворе. $C_L = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{CB[7]} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Hg^{2+}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{comp} = 0 \div 3.2 \cdot 10^{-4}$ М.

Проведенные расчеты показали, что отношение констант устойчивости комплексов K_A/K_B равно 25, т.е. константа устойчивости K_A комплекса $CB[7] \cdot (7) \cdot Hg^{2+}$ в 25 раз больше константы устойчивости K_B комплекса $(7) \cdot Hg^{2+}$. Полученные результаты доказывают наличие кооперативного взаимодействия между $CB[7]$, краун-эфирным фрагментом красителя (7) и катионом ртути.

6.2. Фотохимические трансформации стирилового красителя (7) и его комплекса с кукурбит[7]урилом

На основании величины константы спин-спинового взаимодействия для протонов при двойной $C=C$ связи, равной 16.3 Гц, был сделан вывод о том, что краситель (7) был получен в виде *E*-изомера.

Для большинства стироловых красителей при действии света характерно протекание обратимой реакции *E-Z*-фотоизомеризации. Наличие двойной этиленовой $C=C$ связи в молекуле (7) позволяло предположить, что фотооблучение раствора (7) также приведет к образованию *Z*-изомера. Однако при облучении водного раствора (7) реакция *E-Z*-фотоизомеризации не наблюдалась. Вероятная причина этого – безызлучательная релаксация возбужденного состояния молекулы (7) в результате образования скрученного состояния при вращении вокруг связи $C-Ph$, что характерно для аналогичных стироловых красителей с фенилазакраун-эфирным фрагментом [379].

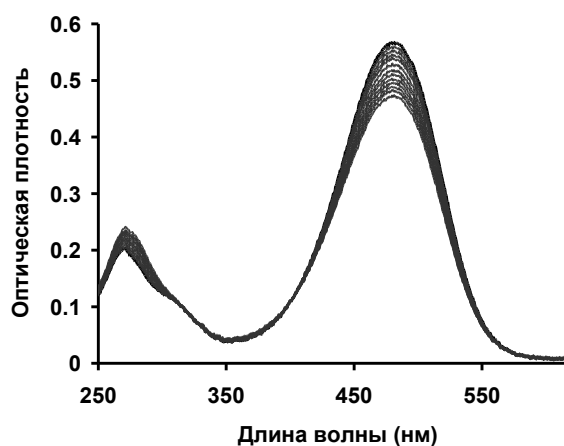


Рисунок 6.28. Зависимость спектров поглощения раствора комплекса (7)• $CB[7]$ в H_2O от времени облучения светом с длиной волны $\lambda=436$ нм.

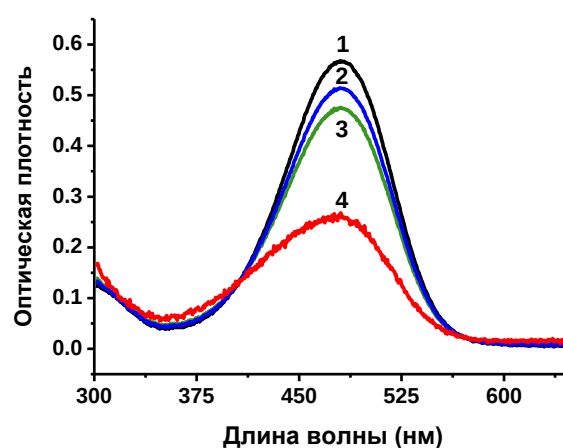


Рисунок 6.29. Спектры поглощения раствора *E*-изомера комплекса (7)• $CB[7]$ (1), фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с длиной волны $\lambda=405$ (2) и $\lambda=436$ нм (3), и спектр *Z*-изомера комплекса (7)• $CB[7]$, рассчитанный по методу Фишера (4).

В комплексе (7)• $CB[7]$ молекула красителя (7) находится в «жесткой» полости $CB[7]$, ограничивающей подвижность молекулы-гостя, что приводит к изменению ее

фотохимических свойств. Действительно, нами было обнаружено, что при поглощении света с длиной волны $\lambda = 436$ нм происходит уменьшение поглощения раствора комплекса (7)•CB[7] в длинноволновой области спектра с одновременным увеличением поглощения в коротковолновой части спектра до достижения фотостационарного состояния. При этом наблюдается четкая изобестическая точка и выполняется линейная зависимость между величиной оптической плотности при двух различных длинах волн, что характерно для протекания фотохимической реакции *E*–*Z*-изомеризации (рисунки 6.28, 6.29). Таким образом, в составе комплекса CB[7] препятствует дезактивации возбужденного состояния красителя (7) через образование скрученного состояния, и значительный вклад в безызлучательную дезактивацию возбуждения вносит реакция *E*–*Z*-фотоизомеризации.

При облучении раствора комплекса (7)•CB[7] светом с длиной волны $\lambda = 405$ нм также протекает реакция *E*-*Z*-фотоизомеризации с образованием другого фотостационарного состояния. Из спектров *E*-изомера и двух фотостационарных состояний по методу Фишера был рассчитан спектр *Z*-изомера комплекса (7)•CB[7] (рисунок 6.29). Как и следовало ожидать, в спектре *Z*-изомера красителя (7) в составе комплекса (7)•CB[7] оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы поглощения уменьшается по сравнению с *E*-изомером, что связано с нарушением сопряжения при образовании *Z*-изомера из-за его неплоского строения. На рисунке 6.30 схематически представлено строение комплекса *Z*-изомера красителя (7) с кукурбитурилом ((*Z*-7)•CB[7]) с оптимизацией геометрии молекул с помощью метода MMFF94.

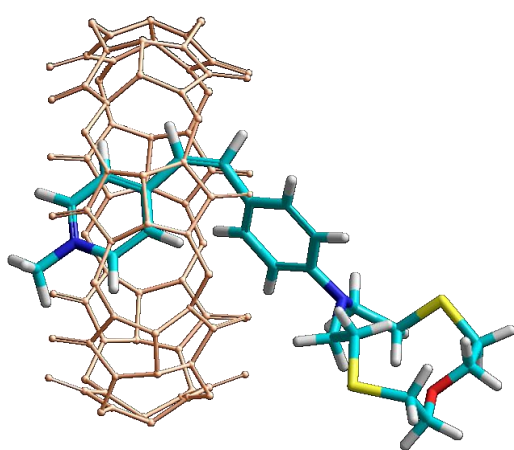


Рисунок 6.30. Схематическое представление строения комплекса *Z*-изомера красителя (7) с кукурбитурилом ((*Z*-7)•CB[7]). Структура оптимизирована с помощью метода MMFF94.

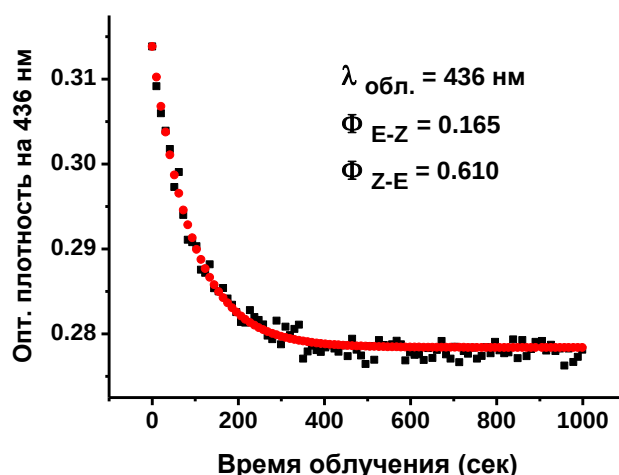


Рисунок 6.31. Зависимость оптической плотности раствора комплекса (7)•CB[7] в H₂O ($C_L = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$) от времени облучения светом $\lambda = 436$ нм ($I = 1.53 \times 10^{-9}$ Эйнштейн/с).

На рисунке 6.31 представлена зависимость оптической плотности раствора комплекса (7)•СВ[7] в воде от времени облучения светом с длиной волны $\lambda = 436$ нм и интенсивностью 1.53×10^{-9} Эйнштейн/сек, которая была использована для расчета квантовых выходов прямой и обратной реакции фотоизомеризации. Найдено, что квантовый выход прямой реакции равен 0.165, а обратной – 0.61.

6.2.1. Термическая реакция Z-E-изомеризации стирлового красителя (7) в комплексе с кукурбит[7]урилом

Спектр поглощения раствора комплекса (7)•СВ[7] после облучения постепенно восстанавливается в темноте в результате протекания термической реакции Z-E-изомеризации. Найдено, что кинетика превращения фотоиндуцированной формы комплекса (7)•СВ[7] в исходный E-изомер описывается моноэкспоненциальным уравнением. Нами были определены константы скорости реакции Z-E изомеризации при трех различных температурах: 326, 338.5 и 347 К и по уравнению Аррениуса рассчитано значение энергии активации данной реакции, которое равняется ≈ 50 кДж/моль, что характерно для мономолекулярных реакций Z-E изомеризации (рисунки 6.32, 6.33, таблица 6.4).

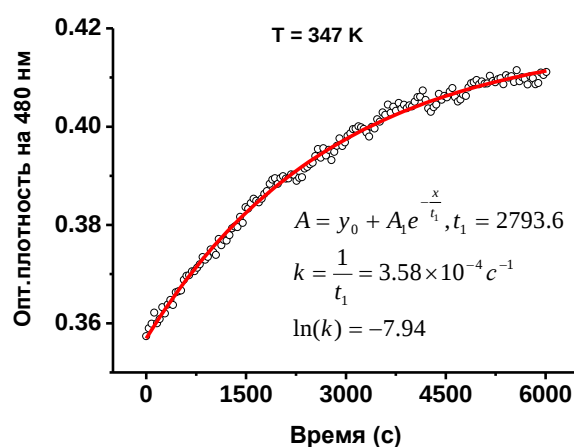


Рисунок 6.32. Оптическая плотность на длине волны $\lambda=480$ нм в зависимости от времени темновой релаксации фотостационарного состояния, полученного при облучении комплекса (7)•СВ[7] в H_2O светом с длиной волны $\lambda=436$ нм при 347 К.

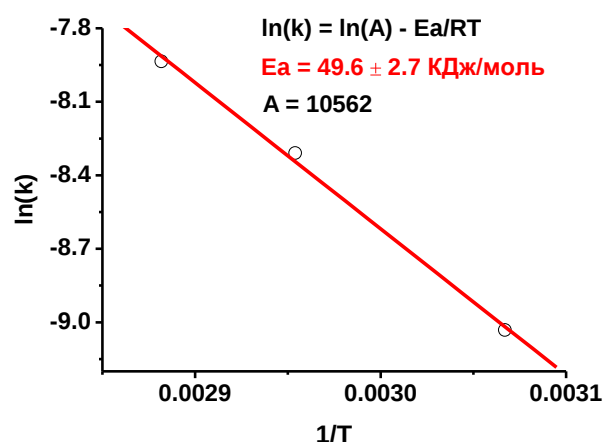


Рисунок 6.33. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции Z-E-изомеризации красителя (7) в составе комплекса (7)•СВ[7] от обратной температуры.

Однако следует отметить, что значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для комплекса (7)•СВ[7] оказалось экстремально низким. Экстремально низкое значение предэкспоненциального множителя может быть связано с тем, что молекула красителя (7) в «жесткой» полости СВ[7] эффективно экранирована от

растворителя, так что передача тепловой энергии к молекулам (7) оказывается затрудненной.

Чтобы получить наглядное представление о временном масштабе протекающей темновой реакции *Z-E* изомеризации, было рассчитано время полупревращения, равное для реакций первого порядка $0.693/k$. Как следует из таблицы 6.4, время полупревращения темновой реакции *Z-E*-изомеризации в интервале температур 326–347 К составляет 0.54–1.61 часа. Расчеты показывают, что при 298 К время полупревращения составит 9.11 часа. Таким образом, было показано, что *Z*-изомер красителя (7) в комплексе (7)•CB[7] может оставаться устойчивым в течение продолжительного времени, чего невозможно достичь в отсутствии кукурбитурила.

Таблица 6.4. Значения констант скоростей при разных температурах, а также энергия активации, рассчитанные для термической реакции *Z-E*-изомеризации комплекса (7)•CB[7] в H₂O.

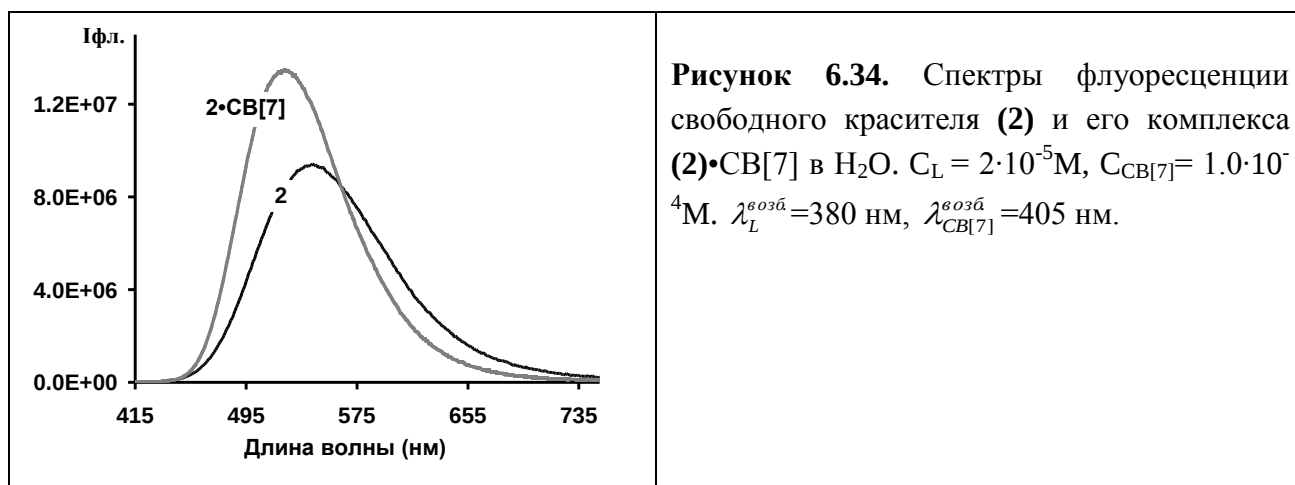
Соединение	T, °K	Константа скорости, $k = 1/t_1$, s^{-1} ; $(\ln(k))$	Время полупревращения, $t_{1/2} = 1/k \cdot \ln 2 = 0.693/k$, час	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
(7)•CB[7]	347	3.5796×10^{-4} (-7.9353)	0.54	49.6 ± 2.7	10562
	338.5	2.4625×10^{-4} (-8.3092)	0.78		
	326	1.1959×10^{-4} (-9.0314)	1.61		

6.3. Спектрально-люминесцентные свойства стироловых красителей и их комплексов с кукурбит[7]урилом

Спектрально-люминесцентные свойства моностирилового красителя (2) и его комплекса с CB[7].

Спектр флуоресценции комплекса (2)•CB[7] сдвинут гипсофлорно относительно спектра флуоресценции свободного красителя (2) ($\Delta \lambda_{\max}^{\text{фл.}} = 20$ нм), а его интенсивность выше примерно в 1.5 раза (рисунок 6.34). Отметим, что для записи спектров флуоресценции использовался раствор с содержанием комплекса не менее 90%. Квантовые выходы флуоресценции свободного красителя (2) и комплекса (2)•CB[7] составляют $\Phi^{\text{фл.}} = 2.56 \times 10^{-2}$ и 3.19×10^{-2} соответственно (таблица 6.1). Увеличение квантового выхода флуоресценции в комплексах моностириловых красителей с CB[7] по сравнению со свободными красителями связано с тем, что в комплексах понижается эффективность

безызлучательной релаксации возбужденных состояний через образование «скрученных» TICT-состояний (Twisted internal charge transfer) из-за затруднений во вращении фрагментов молекул красителей в составе комплексов.



Как было показано ранее, длинноволновая полоса в спектрах поглощения красителей (1) и (2) сдвигается bathochromно в присутствии CB[7], что можно объяснить проявлением сольватохромного эффекта, если принять, что полость кукурбитурила менее полярна, чем вода и учесть, что молекулы красителей (1) и (2) характеризуются наличием постоянного дипольного момента. В основном состоянии молекулы этих красителей сольватированы за счет диполь-дипольных взаимодействий с молекулами растворителя, что стабилизирует основное состояние. Степень стабилизации основного состояния молекул красителей уменьшается с понижением полярности растворителя. Поэтому при переходе красителя из полярного водного раствора в менее полярную полость CB[7] наблюдается bathochromный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения красителя (отрицательный сольватохромный эффект).

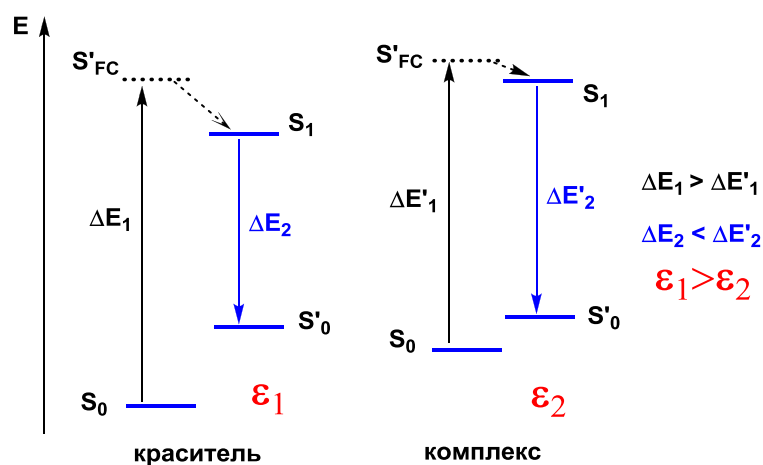


Рисунок 6.35. Схематическое представление изменения энергии красителей и их комплексов при поглощении и испускании света. S'_{FC} – состояние Франка – Кондона, S_0 и S_1 – основное и первое возбужденное состояние, S'_0 – основное состояние с неравновесной сольватацией, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя.

В спектрах флуоресценции красителей **(1)** и **(2)** при комплексообразовании с СВ[7] наблюдаются гипсофлорные сдвиги максимумов полос флуоресценции. По-видимому, реорганизация сольватной оболочки комплексов в электронно-возбужденном состоянии менее эффективна и сопровождается меньшим понижением энергии возбужденного состояния, чем аналогичный процесс для свободных красителей. В результате спектр флуоресценции комплекса красителя с СВ[7] оказывается сдвинут в сторону более коротких длин волн относительно спектра флуоресценции красителя в воде. На рисунке 6.35 схематически представлено изменение энергии в процессах поглощения и испускания света красителями в свободном состоянии и в комплексах с СВ[7].

Спектрально-люминесцентные свойства бисстириловых красителей (3-6) и их комплексов с СВ[7].

Результаты измерения стационарных и время-разрешенных спектров флуоресценции свободных бисстириловых красителей **(3-6)** и их комплексов с СВ[7] представлены в таблице 6.1. Кинетика затухания флуоресценции бисстириловых красителей **(3-6)** описывается двухэкспоненциальным кинетическим уравнением. Короткое время жизни соответствует безызлучательной дезактивации возбужденного состояния красителей с образованием ТИСТ-состояния (110 - 137 пс), а более длинное - процессу *E-Z*-фотоизомеризации (330 - 440 пс). Времена жизни флуоресценции красителей **(3-6)** существенно меняются при комплексообразовании. Для красителей в присутствии СВ[7] наряду с короткоживущими компонентами отмечено образование долгоживущих возбужденных состояний с временами жизни в диапазоне от 1200 до 1750 пс (рисунок 6.36). Такое состояние может реализоваться только для комплексов **(L)•СВ[7]•(L)** со стопочной организацией хромофорных частей в каждой из молекул бисстириловых красителей.

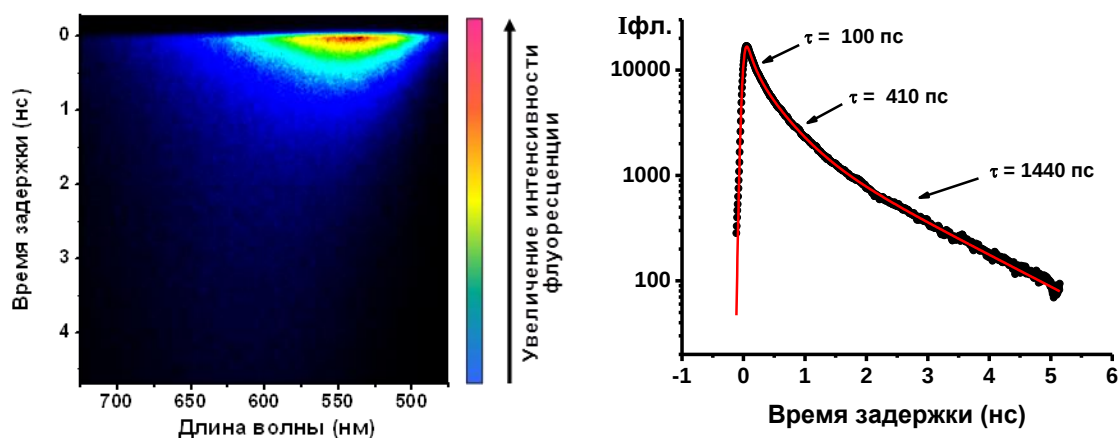


Рисунок 6.36. Карта временно- и спектрально-разрешенной флуоресценции (слева) и кривые затухания флуоресценции красителя **(4)** в присутствии СВ[7] в H_2O при 298 К, $\lambda_{\text{набл.}} = 550$ нм, $\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм (справа).

Согласно данным спектрофотометрического титрования, в условиях проводимых экспериментов не удается добиться преимущественного содержания в растворе внутримолекулярных комплексов бисстириловых красителей $(L) \cdot CB[7] \cdot (L)$. Поэтому стационарные спектры флуоресценции были записаны для растворов с преобладанием комплексов $CB[7] \cdot (L) \cdot CB[7]$, образующихся в избытке $CB[7]$. Как видно из представленных на рисунках 6.37-6.39 графиков спектры флуоресценции красителей (3-5) в присутствии $CB[7]$ содержат две полосы испускания. Полосы эмиссии с $\lambda_{\max}^{fl.} = 540-550$ нм гипсофлорно сдвинуты на 15 нм по отношению к полосам флуоресценции свободных красителей. Наблюдаемые спектральные изменения, сходные с изменениями, характерными для моностириловых красителей (1) и (2), позволили приписать данную полосу флуоресценции комплексу $CB[7] \cdot (L) \cdot CB[7]$ с расположением $CB[7]$ на пиридиновых фрагментах бисстириловых красителей (3-5) по аналогии со структурой комплексов $(1) \cdot CB[7]$ и $(2) \cdot CB[7]$. Наличие длинноволновых полос испускания в области 700 нм в спектрах комплексов бисстириловых красителей (3-5) с $CB[7]$, в совокупности с наличием долгоживущих компонент на кривых затухания флуоресценции, указывает на образование эксимерного состояния при взаимодействии электронно-возбужденной части молекулы красителя с аналогичной частью красителя в основном состоянии в комплексе $(L) \cdot CB[7] \cdot (L)$.

Спектр флуоресценции комплексов бисстирилового красителя (6) с $CB[7]$ не содержит длинноволновой полосы в области 700 нм. Оба комплекса $(6) \cdot CB[7] \cdot (6)$ и $(6) \cdot CB[7]$ флуоресцируют в одной спектральной области с $\lambda_{\max}^{fl.} = 540$ нм (рис. 6.40).

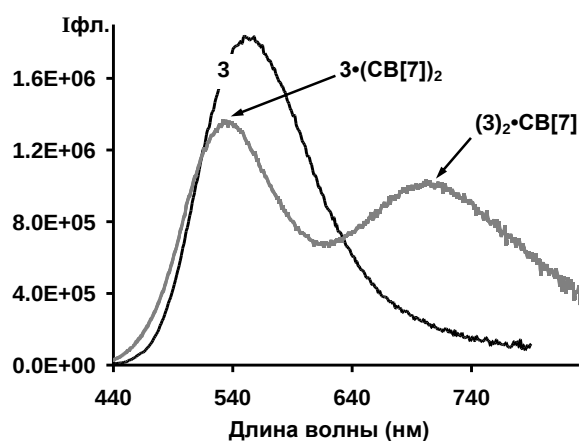


Рисунок 6.37. Спектры флуоресценции свободного красителя (3) и красителя (3) в присутствии $CB[7]$ в H_2O : $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{CB[7]} = 0 \div 1.6 \cdot 10^{-3} M$. $\lambda_L^{exc} = 395$ нм, $\lambda_{CB[7]}^{exc} = 425$ нм.

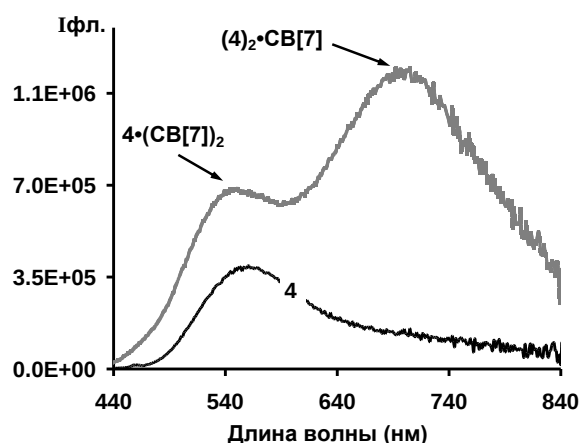


Рисунок 6.38. Спектры флуоресценции свободного красителя (4) и красителя (4) в присутствии $CB[7]$ в H_2O . $C_L = 2 \cdot 10^{-5} M$, $C_{CB[7]} = 0 \div 1.7 \cdot 10^{-3} M$. $\lambda_L^{exc} = 395$ нм, $\lambda_{CB[7]}^{exc} = 425$ нм.

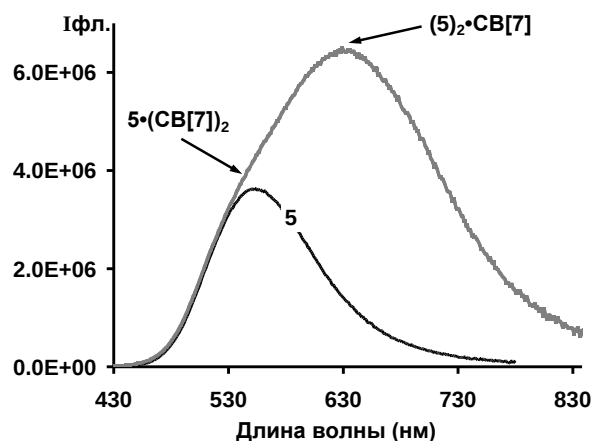


Рисунок 6.39. Спектры флуоресценции свободного красителя **(5)** и комплексов с CB[7] в H₂O: C_L=2·10⁻⁵М, C_{CB[7]}= 0÷1.0·10⁻³М. $\lambda_L^{созд}$ =390 нм, $\lambda_{CB[7]}^{созд}$ =420 нм.

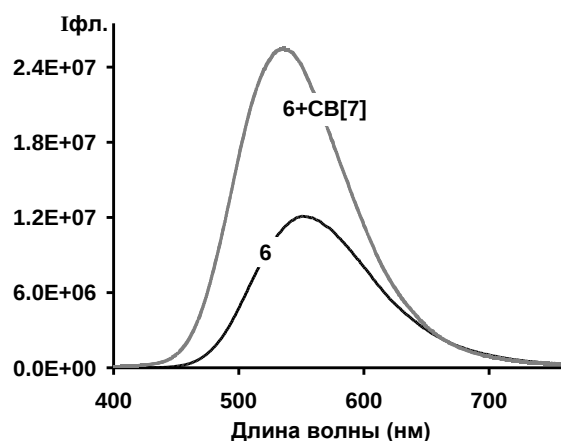


Рисунок 6.40. Спектры флуоресценции свободного красителя **(6)** и красителя **(6)** в присутствии CB[7] в H₂O. C_L=2·10⁻⁵М, C_{CB[7]}=0÷1.7·10⁻³М. $\lambda_L^{созд}$ =390 нм, $\lambda_{CB[7]}^{созд}$ =390 нм.

Анализ спектров флуоресценции и поглощения комплексов бисстириловых красителей **(3-6)** показал, что в ряду **(3)•CB[7]•(3) > (4)•CB[7]•(4) > (5)•CB[7]•(5) > (6)•CB[7]•(6)** наблюдается уменьшение Стоксова сдвига (с 11230 до 6480 см⁻¹) и смещение длинноволновой эксимерной полосы флуоресценции в область меньших длин волн вплоть до полного ее исчезновения в комплексе **(6)•CB[7]•(6)**. Мы предположили, что данный эффект вызван, главным образом, изменением геометрии комплексов вследствие увеличения угла между хромофорными фрагментами во внутримолекулярном сэндвиче. Выход хромофорных фрагментов молекул красителей из параллельной ориентации приводит к уменьшению вероятности образования эксимерного состояния, которое требует сближенного расположения молекул в пространстве для осуществления переноса энергии с одной части молекулы на другую. Кроме того, такое увеличение угла между хромофорами явилось движущей силой постепенного вытеснения центрального «спейсера» из полости CB[7] и ослабления влияния молекулярного контейнера на распределение электронной плотности в молекулах бисстириловых красителей. В спектрах поглощения это отражается в изменении положения максимума поглощения комплексов относительно максимума поглощения свободного красителя. Так, в случае комплексов **(3)•CB[7]•(3)** и **(4)•CB[7]•(4)** полоса их поглощения сдвинута на 10 нм в сторону коротких длин волн вследствие уменьшения акцепторного влияния пиридиниевого фрагмента. Образование комплексов **(5)•CB[7]•(5)** и **(6)•CB[7]•(6)** сопровождается батохромным смещением полосы поглощения на 5 нм.

6.4. Молекулярные машины на основе стироловых красителей и кукурбит[7]урила

В настоящее время существует огромный интерес к созданию искусственных молекулярных машин как основы для развития молекулярных компьютеров, а также устройств, моделирующих различные функции биологических систем.

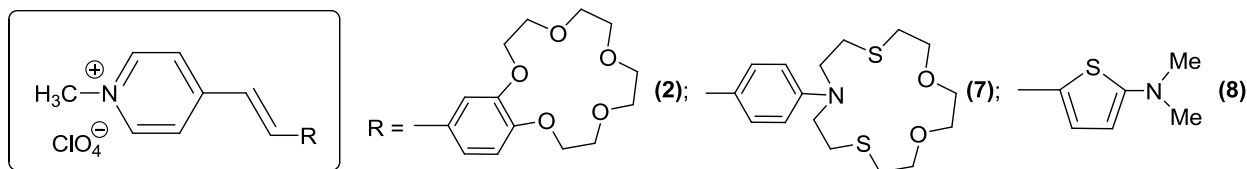
Молекулярные машины это особый вид связанных между собой молекулярных компонентов, которые могут менять свое положение друг относительно друга в результате какого-либо внешнего воздействия. Энергия, необходимая для функционирования молекулярных машин, может поставляться в виде: 1) химического реагента, 2) фотона или 3) электрона. Наиболее распространенным в таких системах является перемещение компонентов молекулярной машины в результате изменения рН раствора или его окислительно-восстановительного потенциала. Однако идеальным первичным энергетическим источником можно считать свет, при использовании которого в различных процессах не образуется побочных продуктов.

Большинство сконструированных на сегодняшний день молекулярных машин основано на использовании ротаксанов, катенанов и родственных им соединений. Открытие кукурбитурилов расширило круг соединений, используемых в качестве составных частей для конструирования молекулярных машин. В литературе описаны примеры молекулярных устройств на основе кукурбитурила и псевдоротаксанов [380-388]. Наиболее характерным видом движения, осуществляемого в таких системах, является челночное перемещение кукурбитурила вдоль молекулы псевдоротаксана, приводимое в действие путем изменения физико-химических свойств раствора (кислотности и окислительно-восстановительного потенциала). Молекулярные машины, управляемые за счет энергии света, представлены лишь ограниченным числом примеров [389-392]. Однако световая энергия в этих примерах используется только для запуска прямой реакции. Проектирование и создание молекулярных челноков, обратимо работающих только за счет световой энергии, является интересным и перспективным направлением.

В нашей работе мы представляем пример челночного движения кукурбитурила в комплексе со стироловыми красителями в результате поглощения света. В качестве модельных соединений были использованы стироловые красители **(2)**, **(7)** и **(8)** (схема 6.5). Эти соединения содержат одинаковые акцепторные части (метилпиридиний) и разные донорные (бензо-15-краун-5-эфир **(2)**, фенил-азадитиа-15-краун-5-эфир **(7)**, диметиламинотиофен **(8)**). Донорные свойства соответствующих фрагментов красителей увеличиваются в ряду: **(2)**<**(7)**<**(8)**. Краун-эфир в данных молекулах помимо функции донора электронов выполняют также роль молекулярного стопора, ограничивающего

доступный для кукурбитурила диапазон перемещения. Использование разных по силе доноров в рассматриваемых системах должно повлиять на эффективность переноса заряда в каждом из трех случаев и, как следствие, на эффективность перемещения кукурбитурила вдоль молекулы красителя.

Схема 6.5



6.4.1. Фотофизические свойства стироловых красителей (2,7,8)

Первый шаг на пути конструирования молекулярных машин на основе комплексов кукурбитурила – детальное изучение фотофизических свойств входящих в состав комплексов красителей (2,7,8).

Стириловые красители (2,7,8) в воде флуоресцируют достаточно слабо с квантовым выходом менее 0.03 и имеют сравнительно короткие времена жизни флуоресценции. Это свидетельствует о том, что среди теоретически возможных каналов релаксации возбужденного состояния молекул доминирующую роль играют процессы безызлучательной релаксации, включающие, по видимому, *E-Z*-фотоизомеризацию вокруг двойной $\text{C}=\text{C}$ связи и вращение вокруг одинарных $\text{C}-\text{C}$ связей с образованием «скрученных» состояний с разделением заряда (TICT-состояние). Вращение фрагментов молекул в возбужденном состоянии вокруг двойных или одинарных связей является важным каналом безызлучательной релаксации для многих π -сопряженных систем. Как правило, минимум на поверхности потенциальной энергии для синглетного или триплетного возбужденного состояния достигается при вращении вокруг двойной $\text{C}=\text{C}$ связи до перпендикулярной геометрии фрагментов с образованием короткоживущего фантомного состояния, релаксирующего в основное состояние с образованием транс- или цис-изомера. Для донорно-акцепторных систем часто встречается образование в возбужденном состоянии высокополярных TICT-состояний в результате вращении вокруг одинарной связи D-A. Образование TICT-состояний наиболее вероятно в полярных растворителях для молекул с сильными донорно-акцепторными группами. В этих случаях особенностями дезактивации молекул в возбужденном состоянии являются слабая либо вовсе отсутствующая флуоресценция и практически отсутствующая транс-цис фотоизомеризация.

Изучение путей безызлучательной релаксации показало, что для красителя (7) в полярных растворителях, таких как вода, основным каналом релаксации является вращение вокруг одинарной С-С связи этилен – фенил. Для красителя (2) помимо вращения вокруг одинарной С-С связи наблюдается также релаксация через изомеризацию вокруг двойной С=С связи. И, наконец, для красителя (8) изомеризации не было отмечено ни в полярных, ни в неполярных растворителях, а основным каналом релаксации является вращение вокруг одинарной связи с образованием ТИСТ-состояния, переход в триплетное состояние и последующей релаксации из него.

Фотофизические свойства стирилового красителя (2).

Спектры поглощения и флуоресценции красителя (2) в воде были представлены ранее на рисунках 6.2 и 6.34. Для более глубокого понимания процессов, происходящих в молекуле красителя (2) в возбужденном состоянии, были проведены стационарные и время-разрешенные измерения флуоресценции в различных растворителях. Для шести растворителей, представленных в таблице 6.5, среди которых четыре апротонных и два протонных, были определены значения квантовых выходов флуоресценции ($\Phi_{\text{фл.}}$), а также прямой ($\Phi_{\text{ТС}}$) и обратной ($\Phi_{\text{СТ}}$) реакции фотоизомеризации.

Из приведенных данных видно, что при увеличении полярности растворителя в ряду апротонных растворителей диметиловый эфир этиленгликоля ($\epsilon=7.2$) < метилизобутилкетон ($\epsilon = 13.11$) < ацетон ($\epsilon = 20.56$) < ацетонитрил ($\epsilon = 35.94$) наряду с флуоресценцией и *E-Z*-фотоизомеризацией наблюдается появление дополнительного канала релаксации. Это следует из того, что сумма квантовых выходов $\Phi_{\text{фл.}} + \Phi_{\text{изом.}}$ изменяется от 1 (в диметиловом эфире этиленгликоля) до 0.47 (в ацетонитриле). Следовательно, в полярных растворителях не вся энергия, переданная молекуле красителя (2) при возбуждении, расходуется на процессы фотоизомеризации и флуоресценции. Например, в ацетонитриле на долю дополнительного канала релаксации приходится $(1 - 0.47) = 0.53$. В протонных растворителях наблюдается аналогичная закономерность.

Таблица 6.5. Квантовые выходы процессов *E-Z*-фотоизомеризации и флуоресценции красителя (2) в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителей (ϵ).

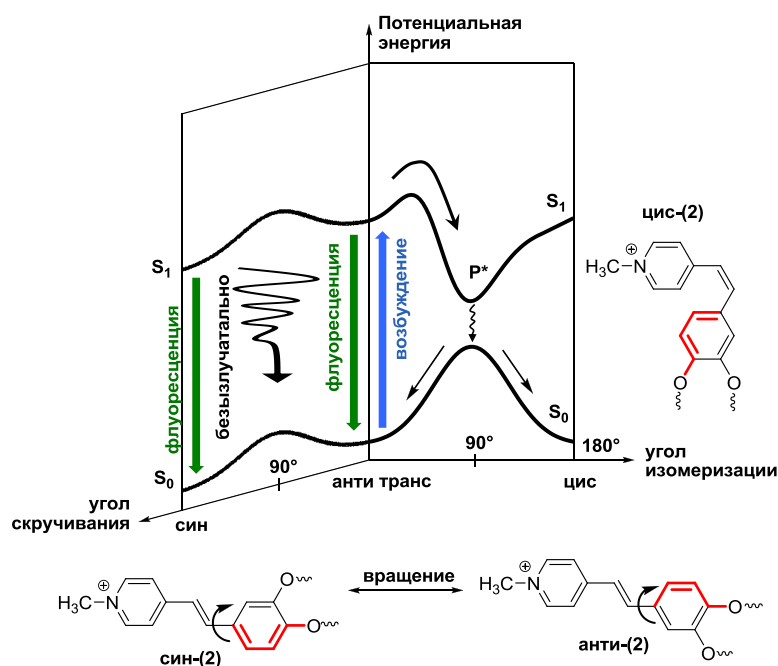
Растворитель	ϵ	$^a\Phi_{\text{фл.}}$	$^b\Phi_{\text{ТС}}$	$^c\Phi_{\text{СТ}}$	$^d\Phi_{\text{изом.}} = \frac{\Phi_{\text{ТС}}}{1 - \Phi_{\text{СТ}}}$	$\Phi_{\text{фл.}} + \Phi_{\text{изом.}}$
Ацетонитрил	35.94	0.12	0.20	0.42	0.35	0.47
Ацетон	20.56	0.12	0.35	0.37	0.55	0.67
Диметиловый эфир этиленгликоля	7.2	0.30	0.31	0.56	0.70	1
Метилизобутилкетон	13.11	0.22	0.20	0.69	0.64	0.86

Этанол	24.55	0.16	0.24	0.71	0.82	0.98
Метанол	32.66	0.10	0.17	0.43	0.30	0.40

^a $\Phi_{\text{фл.}}$ – квантовый выход флуоресценции; ^b $\Phi_{\text{ТС}}$ и ^c $\Phi_{\text{СТ}}$ – квантовые выходы прямой и обратной реакции E-Z-фотоизомеризации, соответственно; ^d $\Phi_{\text{изом.}}$ – суммарный квантовый выход безызлучательной релаксации при вращении вокруг двойной C=C связи.

Часть энергии возбуждения, которая не расходуется на излучение и E-Z-фотоизомеризацию, тратится на образование ТИСТ- состояний с внутримолекулярным переносом заряда в результате вращения вокруг связи этилен - бензо-15-краун-5-эфир. Чем выше полярность растворителя, тем больше вероятность того, что релаксация возбужденного состояния молекулы произойдет через образование скрученного состояния с разделением зарядов. Возможные пути релаксации возбужденного состояния для красителя (2) в ацетонитриле представлены на схеме 6.6.

Схема 6.6



Очевидно, что в более полярной воде ($\epsilon = 78.40$), которая использовалась в качестве растворителя при изучении комплексообразования красителя (2) с СВ[7], релаксация возбужденного состояния через образование скрученного состояния с разделением зарядов должна быть еще более эффективной.

Для красителя (2) были измерены времена жизни флуоресценции. Кривая затухания флуоресценции красителя (2) в ацетонитриле описывается двухэкспоненциальным кинетическим уравнением с временами жизни 310 пс для быстрой компоненты и 650 пс для медленной компоненты (рисунок 6.41). Первый быстрый процесс с временем жизни 310 пс, вероятно, соответствует релаксации возбужденного состояния через образование ТИСТ-состояния с разделением зарядов в результате вращения вокруг одинарной связи этилен -

бензо-15-краун-5-эфир. Второй более медленный процесс с временем жизни 650 пс относится к *E-Z*-фотоизомеризации. Разница во временах жизни двух процессов может быть обусловлена разной траекторией движения фрагментов молекулы: на вращение вокруг С-С связи вдоль оси молекулы требуется меньше времени, чем на вращение вокруг С=С связи, связанное с движением объемного заместителя. Отметим, что кривая затухания флуоресценции красителя (2) в воде также описывается двухэкспоненциальным кинетическим уравнением с временами жизни 112 пс для быстрой компоненты и 355 пс для медленной компоненты.

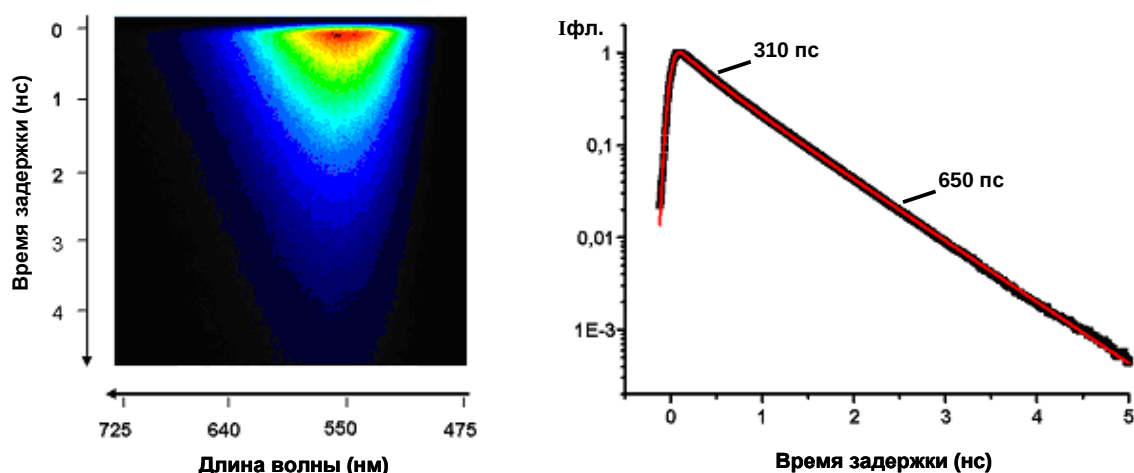


Рисунок 6.41. Карта временно- и спектрально-разрешенной флуоресценции (слева) и кривая затухания флуоресценции красителя (2) в ацетонитриле при 298 К (справа).

Фотофизические свойства стирилового красителя (7).

Спектры поглощения и флуоресценции красителя (7) в воде представлены на рисунках 6.5 и 6.42. Интенсивная длинноволновая полоса поглощения с максимумом 456 нм обусловлена электронным переходом с переносом заряда, что подтверждается квантово-химическими расчетами. В спектре флуоресценции, полученном при возбуждении в максимуме поглощения, присутствует только одна полоса с максимумом 608 нм.

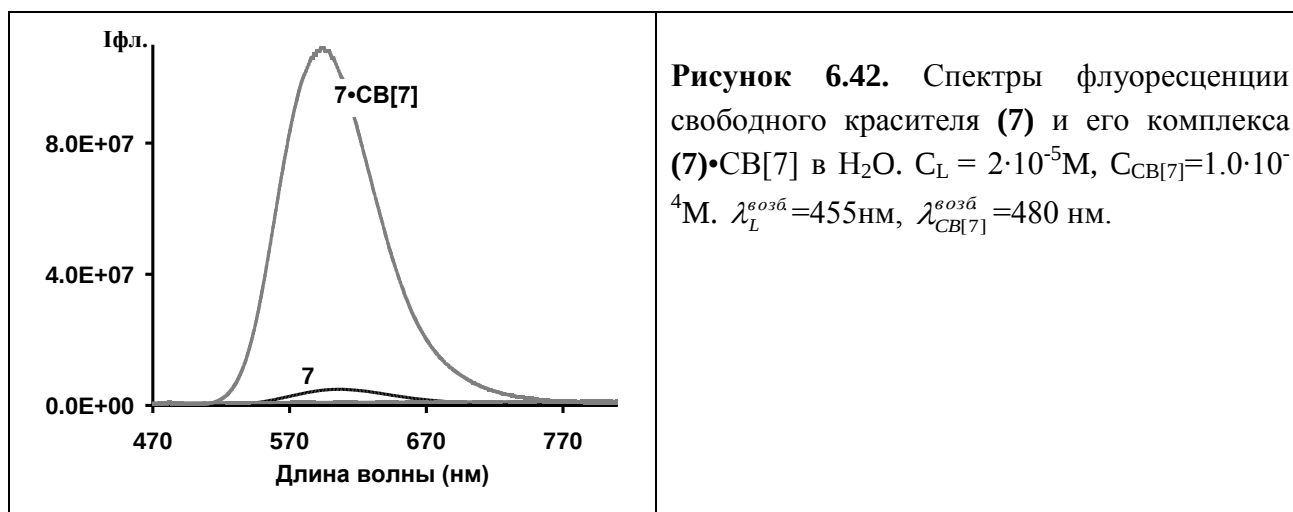


Рисунок 6.42. Спектры флуоресценции свободного красителя (7) и его комплекса (7)•CB[7] в H₂O. $C_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{CB[7]} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. $\lambda_L^{возб} = 455 \text{ нм}$, $\lambda_{CB[7]}^{возб} = 480 \text{ нм}$.

Схема 6.7

Формула (9) называется формулой Эйлера-Вейерштрасса (9).

10

ГЛАГОЛЪ ИСТОРИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ (9) ИМЕЕТ КРАЙНЕ НИЗКОЕ СРЕДНЕЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОЖИДАНИЕ

воде. Таким образом, возбужденное состояние красителя **(8)** релаксирует в основном безызлучательно, а на долю излучательной релаксации приходится менее 1 %.

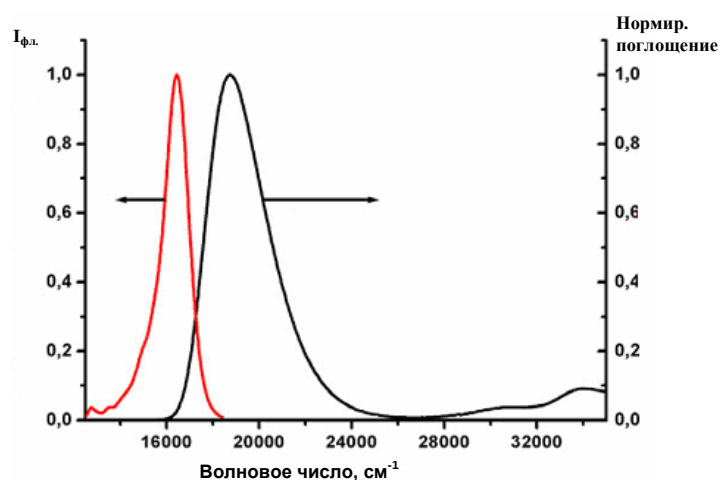


Рисунок 6.43. Спектры поглощения и флуоресценции красителя **(8)** в ацетонитриле.

Наличие двойной этиленовой C=C связи в молекуле **(8)** позволяло предположить, что облучение раствора **(8)** приведет к образованию Z-изомера в результате протекания реакции E-Z-фотоизомеризации. Однако вне зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя спектр поглощения раствора E-изомера красителя **(8)** оставался неизменным при облучении, что свидетельствовало о том, что реакция E-Z-фотоизомеризации не протекает.

Таблица 6.6. Флуоресцентные характеристики и значения констант скоростей релаксации возбужденного состояния красителя **(8)** в различных растворителях.

Растворитель	$\Phi_{\text{фл}} \times 10^2$	τ (пс)	η ($\times 10^{-3}$ Па·с)	K (нс $^{-1}$)
Ацетонитрил	0.13	5.5	0.39	181
Ацетон	0.19	6.5	0.32	154
Метилизобутилкетон	0.39	17	0.58	58
Этиленгликоль диметиловый эфир	0.38	18	1.10	55
Пропиленкарбонат	0.46	21	2.80	47
Диметилсульфоксид	0.81	28	2.47	35
Этиленгликоль	0.94	54	21	18
Глицерин	0.96	300	1400	3

В ходе проведенной работы было изучено влияние природы растворителя на спектрально-люминесцентные свойства красителя **(8)**. Были определены значения квантовых выходов флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$), времен жизни (τ) и констант скорости

безызлучательной релаксации возбужденного состояния (К) в восьми различных растворителях. Результаты представлены в таблице 6.6.

Кривая затухания флуоресценции красителя **(8)** для представленных растворителей описывается моноэкспоненциальным кинетическим уравнением, что свидетельствует о существовании только одного пути релаксации. При увеличении вязкости растворителя в ряду ацетонитрил ($\eta = 0.39 \times 10^{-3}$ Па·с) - глицерин ($\eta = 1400 \times 10^{-3}$ Па·с) наблюдается увеличение квантового выхода флуоресценции в 7.4 раза, увеличение времени жизни в 54.5 раза и уменьшение константы скорости безызлучательной релаксации в 60 раз. Было предположено, что релаксация молекулы **(8)** происходит в результате вращения вокруг одной из одинарных С-С связей с образованием ТICT-состояния.

На рисунке 6.44 представлены зависимости поглощения возбужденного состояния красителя **(8)** в ацетонитриле на длине волны $\lambda = 495$ и 578 нм от времени задержки. Следует отметить, что для красителя **(8)** наблюдалось остаточное поглощение с временем жизни $\tau \gg 1$ нс. Это остаточное поглощение с временем жизни $\tau \gg 1$ нс может быть обусловлено триплетным состоянием красителя **(8)**. Эффективный переход в триплетное состояние возможен лишь в том случае, когда колебательные подуровни состояний S и T близки по энергии.

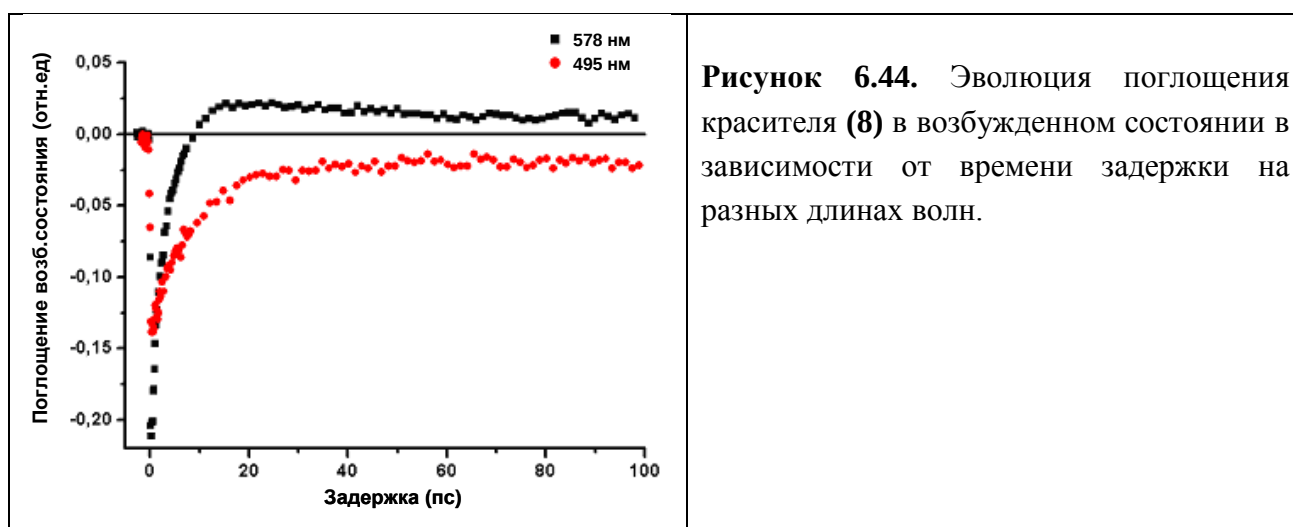
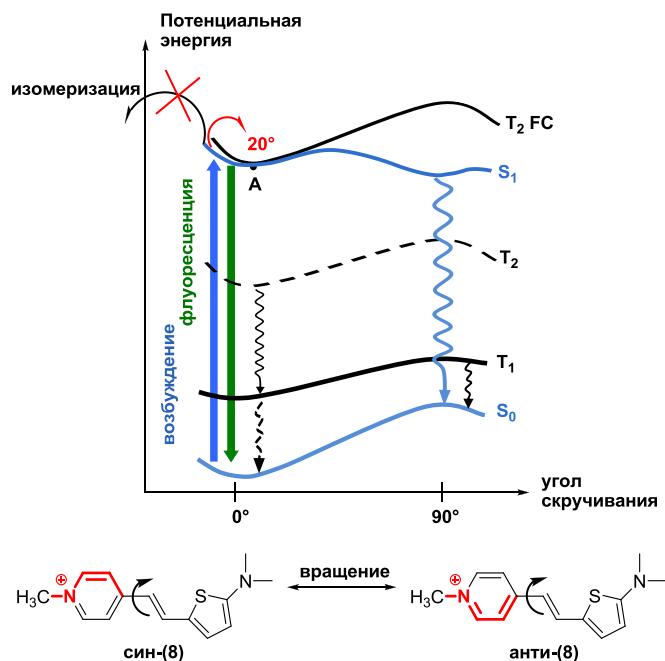


Рисунок 6.44. Эволюция поглощения красителя **(8)** в возбужденном состоянии в зависимости от времени задержки на разных длинах волн.

Основные процессы, протекающие в молекуле красителя **(8)** после возбуждения, можно описать следующим образом (схема 6.8).

Рассмотрим молекулу красителя **(8)** с плоской геометрией (угол вращения $\phi = 0^\circ$). Поглощение кванта света вызывает переход молекулы из основного синглетного состояния S_0 в возбужденное S_1 . Квантово-химические расчеты показали, что вблизи синглетного возбужденного уровня S_1 находится «франк-кондоновский» триплетный уровень T_2^{FC} с той же геометрией.

Схема 6.8



При вращении молекулы вокруг связи этилен-пиридиный происходит сближение энергий состояний S_1 и T_2^{FC} до их совпадения при угле поворота $\varphi = 20^\circ$. Молекула красителя при угле вращения $\varphi = 20^\circ$ может перейти в триплетное «франк-кондоновское» состояние T_2^{FC} . Теряя избыток энергии при взаимодействии с молекулами растворителя, молекула красителя переходит сначала в равновесное возбужденное состояние T_2 , а затем в равновесное возбужденное состояние T_1 , время жизни которого может составлять 10^{-3} - 10^{-2} секунд. Расчеты показали, что в триплетное состояние переходит до 20% возбужденных молекул. Однако большая часть возбужденных молекул при дальнейшем вращении до $\varphi=90^\circ$ образует ТИСТ-состояние с внутримолекулярным разделением зарядов, из которого безызлучательно релаксирует в основное состояние.

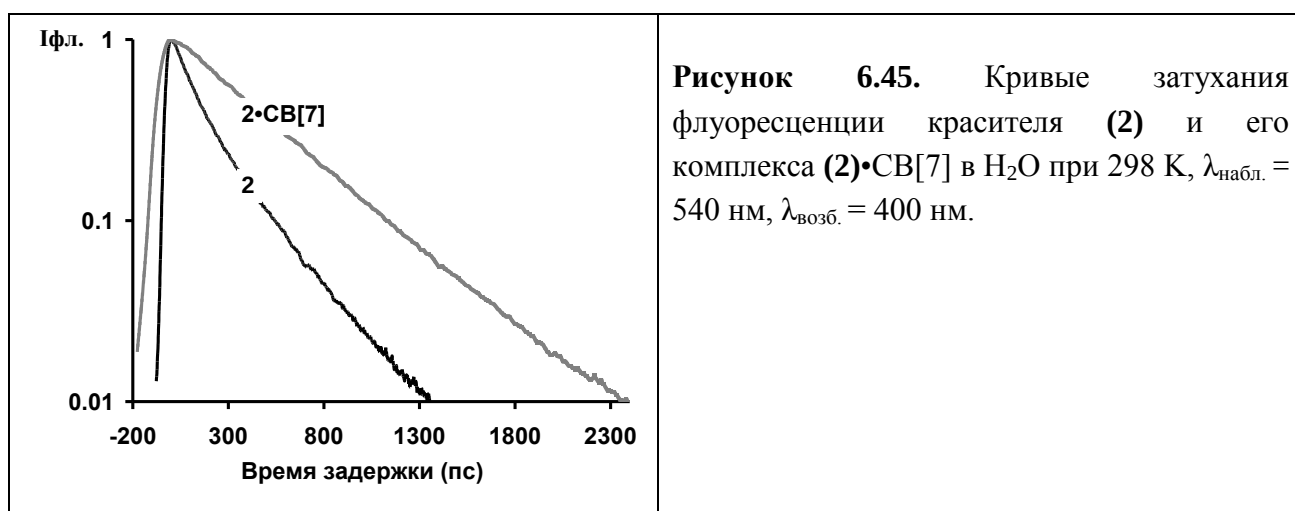
6.4.2. Фотофизические свойства комплексов стироловых красителей (2,7,8) с кукурбит[7]урилом

Как было показано выше, среди возможных каналов релаксации возбужденного состояния молекул красителей (2,7,8) основную роль играют процессы безызлучательной релаксации, включающие *E-Z*-фотоизомеризацию и образование ТИСТ-состояний. Факторы, ограничивающие вращение, должны подавлять безызлучательную дезактивацию молекул в возбужденном состоянии и, таким образом, увеличивать квантовый выход и время жизни флуоресценции. Наши исследования показали, что образование комплексов красителей (2) и (7) с СВ[7] приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. В случае красителя (2) при связывании с СВ[7] квантовый выход флуоресценции увеличивается в 1.5 раза, а

гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции составляет 11 нм (рисунок 6.34, таблица 6.1). Для красителя (7) интенсивность флуоресценции при комплексообразовании возрастает в 21 раз, а гипсохромный сдвиг полосы флуоресценции при добавлении СВ[7] к этому красителю составляет 20 нм (рисунок 6.42, таблица 6.1).

Данные по стационарной флуоресценции красителей (2, 7, 8) и их комплексов с СВ[7] хорошо коррелируют с результатами время-разрешенной спектроскопии. Кривая затухания флуоресценции свободного красителя (2) в водном растворе описывается двухэкспоненциальным кинетическим уравнением с временами жизни 122 пс для быстрой компоненты и 355 пс для медленной компоненты соответственно (рисунок 6.45). Быстрая компонента соответствует процессу релаксации через вращение вокруг одинарной связи этилен-фенил с образованием «скрученного» состояния, а медленная компонента соответствует релаксации через *E-Z*-фотоизомеризацию. Добавление СВ[7] в раствор красителя (2) вызывает исчезновение быстрой компоненты, относящейся к «скрученному» состоянию, и увеличение времени жизни медленной компоненты примерно в 1.5 раза.

В случае красителя (7) релаксация возбужденного состояния в полярных растворителях протекает исключительно через образование «скрученного» состояния и кривая затухания флуоресценции описывается моноэкспоненциальным кинетическим уравнением с временем жизни 77 пс (рисунок 6.46). Аналогично красителю (2), добавление СВ[7] в раствор красителя (7) приводит к исчезновению быстрой компоненты с временем жизни 77 пс, характеризующей «скрученное» состояние, и появлению медленной компоненты 1700 пс. Таким образом, время жизни возбужденного состояния при комплексообразовании увеличивается в 22 раза, что согласуется с изменениями квантового выхода флуоресценции.



Мы полагаем, что причиной наблюдаемых изменений времен жизни флуоресценции при комплексообразовании является изменение взаимного положения красителей и СВ[7] в комплексах в возбужденном состоянии (схема 6.9).

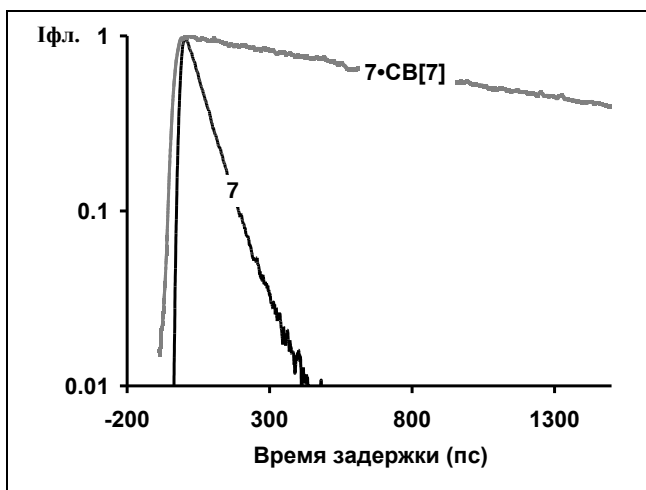
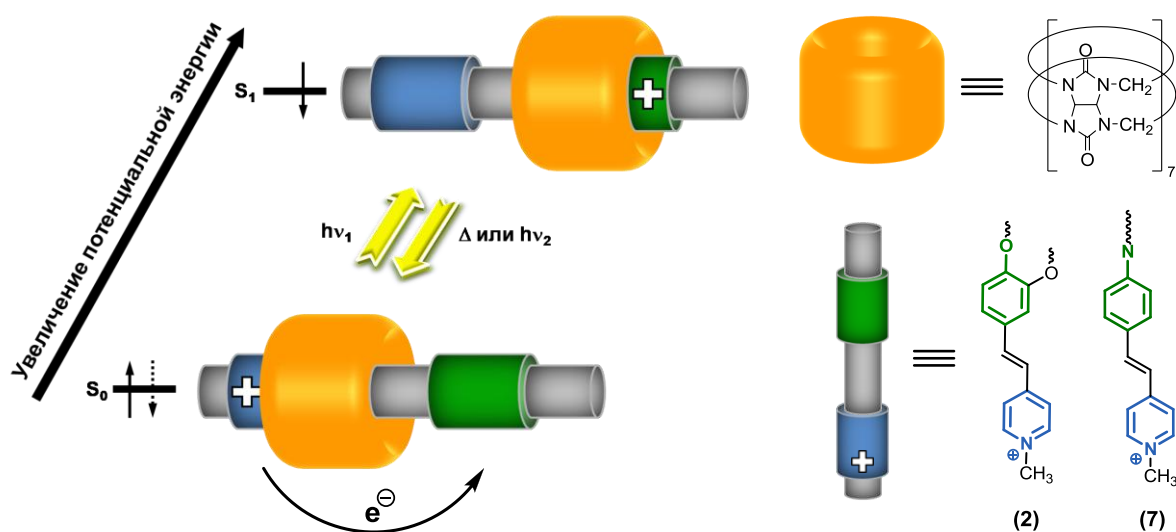


Рисунок 6.46. Кривые затухания флуоресценции красителя (7) и его комплекса (7)•CB[7] в H₂O при 298 К, $\lambda_{\text{набл.}} = 600$ нм, $\lambda_{\text{возб.}} = 460$ нм.

В основном состоянии комплексов (2)•CB[7] и (7)•CB[7] молекулы CB[7] находятся на пиридиновом фрагменте за счет ион-дипольных взаимодействий карбонильных групп CB[7] с кватернизованным атомом азота гетероцикла. При поглощении красителями кванта света происходит перенос заряда от донорной краун-эфирной части на акцепторную. В результате перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии частичный положительный заряд оказывается локализованным на атомах кислорода краун-эфира. Это приводит к тому, что CB[7] меняет место связывания с пиридинового на фенильный фрагмент. Находясь в таком положении, CB[7] блокирует канал безызлучательной релаксации возбужденного состояния через вращение вокруг одинарной C–C связи этилен–фенил, а доля излучательной релаксации через флуоресценцию увеличивается. Переход в основное состояние приводит к восстановлению первоначального распределения электронной плотности и возвращению CB[7] на исходное положение.

Схема 6.9



Квантовый выход флуоресценции комплекса (8)•CB[7] практически не изменяется по сравнению со свободным красителем (8): $\Phi_{(8)}^{fl.} = \Phi_{(8)CB[7]}^{fl.} = 0.009$, а спектр эмиссии

сдвигается в красную область на 8 нм (рисунок 6.47). Время жизни флуоресценции при переходе от красителя **(8)** к его комплексу **(8)•CB[7]** также меняется незначительно от 8 до 11 пс (рисунок 6.48). Таким образом, присутствие CB[7] не оказывает существенного влияния на фотофизические свойства красителя **(8)**. Можно предположить, что для комплекса **(8)•CB[7]** также как и для свободного красителя **(8)** возбужденное состояние дезактивируется либо через образование «скрученного» состояния, либо через переход в триплетное состояние с последующей релаксацией из него.

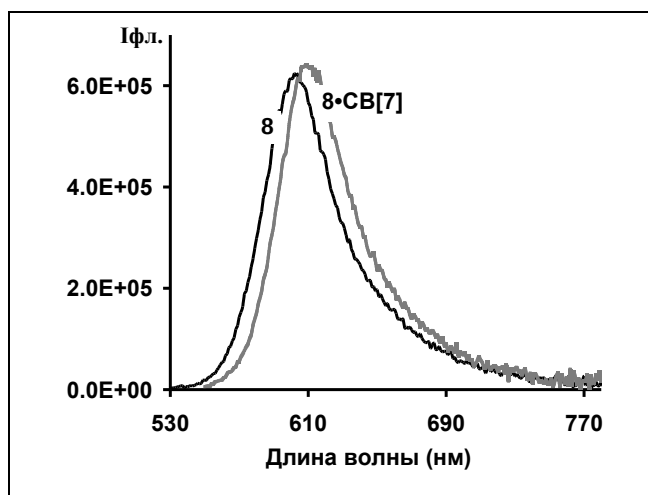


Рисунок 6.47. Спектры флуоресценции свободного красителя **(8)** и его комплекса **(8)•CB[7]** в H₂O. C_L = 2·10⁻⁵М, C_{CB[7]} = 1.0·10⁻⁴М. $\lambda_L^{возб}$ = 530 нм, $\lambda_{CB[7]}^{возб}$ = 560 нм.

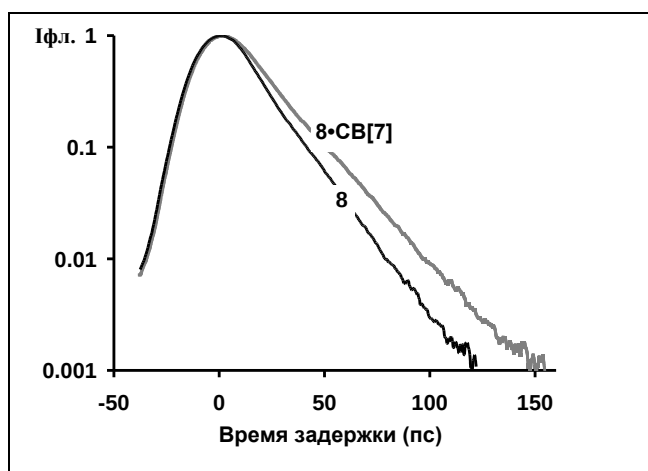
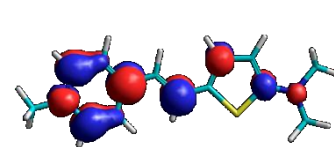
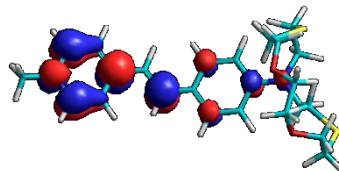
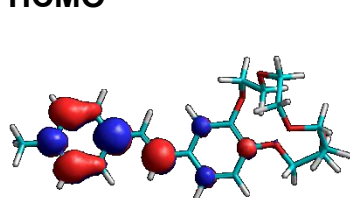


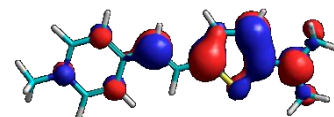
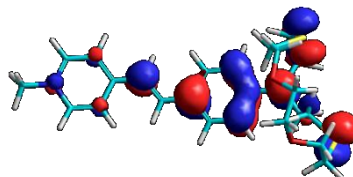
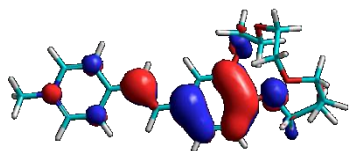
Рисунок 6.48. Кривые затухания флуоресценции красителя **(8)** и его комплекса **(8)•CB[7]** в H₂O при 298 К, $\lambda_{набл.}$ = 610 нм, $\lambda_{возб.}$ = 570 нм.

Из расчетов электронной плотности на граничных орбиталях для стироловых красителей **(2,7,8)** (MOPAC2007/PM6) следует, что в красителях **(2)** и **(7)** высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) локализована в основном на бензольном ядре, а в красителе **(8)** ВЗМО локализована на диметиламинотиофеновом фрагменте (рисунок 6.49). Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) в красителях **(2,7,8)** локализована на пиридиновом остатке молекул. Перераспределение электронной плотности в возбужденном состоянии является причиной, заставляющей кукурбитурил совершать челночное движение вдоль молекул красителей **(2)** и **(7)**.

НСМО



ВЗМО



краситель (2)

краситель (7)

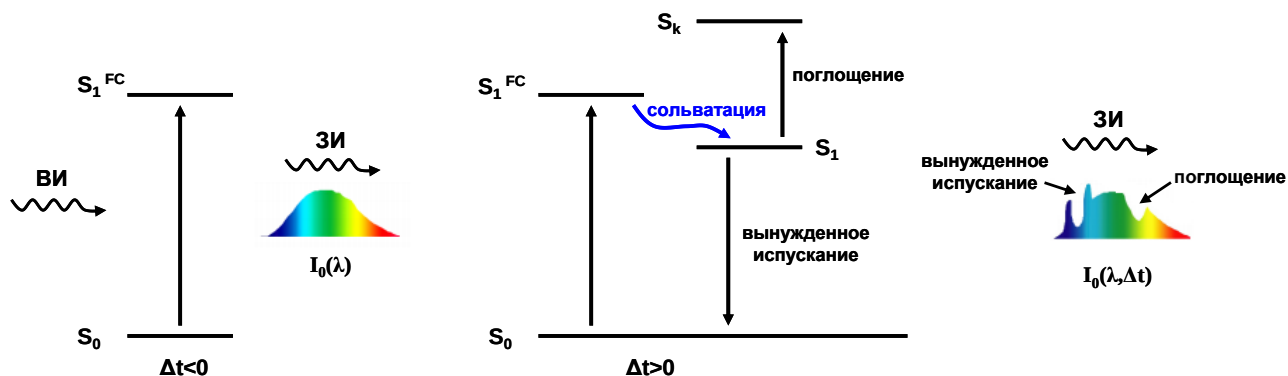
краситель (8)

Рисунок 6.49. Распределение электронной плотности на граничных орбиталях и геометрия основного состояния стирловых красителей (2,7,8).

Дифференциальные спектры поглощения возбужденных состояний красителей и их комплексов в фемтосекундном временном диапазоне (рисунок 6.50) позволили получить дополнительные данные о динамике молекул в возбужденном состоянии.

В основе записи таких спектров лежит принцип чередования возбуждающего (ВИ) и зондирующего (ЗИ) импульсов с определенной временной задержкой между ними. Длина волны возбуждающего импульса соответствует максимуму поглощения образца, а зондирующий импульс белого света находится в диапазоне длин волн, где происходит поглощение и испускание образца. В зависимости от последовательности возбуждающего и зондирующего импульсов задержка может иметь отрицательные значения, $\Delta t < 0$, когда зондирующий импульс достигает образца раньше, чем возбуждающий импульс. В этом случае все молекулы образца в момент прихода зондирующего импульса находятся в основном состоянии. Прошедший через образец зондирующий импульс, частично ослабленный в результате поглощения молекулами в основном состоянии, является базовой линией при нахождении дифференциальных спектров. Если временная задержка имеет положительные значения, $\Delta t > 0$, то зондирующий импульс достигает образца позже, чем возбуждающий импульс. Возбуждающий импульс переводит часть молекул в возбужденное состояние, так что пришедший через некоторое время зондирующий импульс пройдет через образец, содержащий молекулы как в основном, так и в возбужденном состоянии. Концентрация и окружение молекул в возбужденном состоянии меняются в зависимости от времени задержки в результате излучательной и безызлучательной релаксации и происходящих процессов сольватации, что отражается на виде получаемых дифференциальных спектров поглощения (схема 6.10).

Схема 6.10



Дифференциальные спектры поглощения с временным разрешением позволяют наблюдать поглощение из возбужденного состояния S_1 на верхние уровни S_k и вынужденное испускание в совокупности с сольватацией, показанные красным и синим цветами соответственно на динамической карте возбужденного состояния (рисунок 6.51).

Если в основном состоянии геометрия молекулы красителя и ее сольватной оболочки является оптимальной, то при переходе в возбужденное состояние эта геометрия сохраняется в соответствии с принципом Франка-Кондона, однако уже не является оптимальной. Новая оптимальная геометрия, соответствующая возбужденному состоянию, формируется за доли пикосекунды и сопровождается уменьшением энергии молекулы. Это отражается в сдвиге в красную область максимума вынужденного испускания на динамической карте поглощения возбужденного состояния (рисунок 6.51).

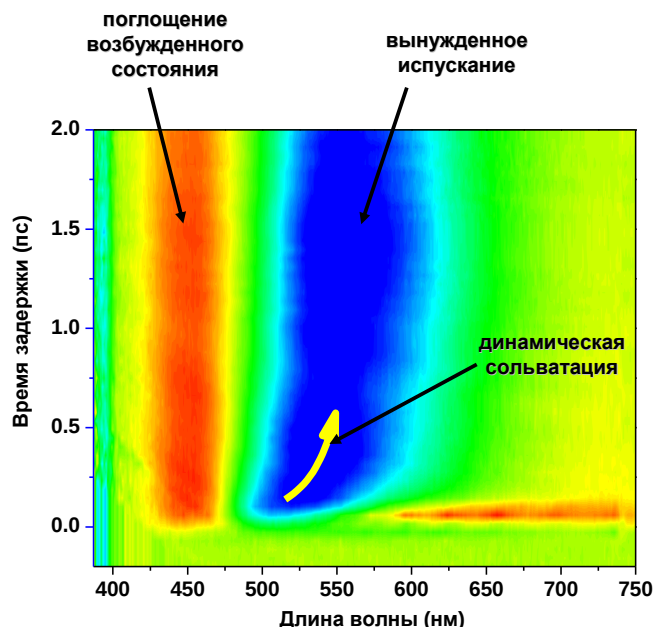


Рисунок 6.50. Динамическая карта возбужденного состояния красителя (2) в воде.

Исходя из полученных данных, нами было рассчитано время, необходимое для перехода к равновесной сольватации молекул красителей (2) и (7) в возбужденном

состоянии в воде. Оно равняется 0.34-0.35 пс (рисунки 6.51, 6.52). Это время соответствует среднему времени переориентации молекул воды в результате изменения дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное для различных молекул. В комплексе с СВ[7] уже сам кукурбитурил выступает в роли сольватирующего агента для молекулы красителя в возбужденном состоянии, а время, необходимое на восстановление оптимальной геометрии сольватации, увеличивается. Мы полагаем, что новая геометрия сольватной оболочки формируется в результате продвижения СВ[7] вдоль молекулы красителя. Из зависимости длины волны максимума вынужденного испускания от времени задержки было рассчитано время, необходимое на сольватацию молекул красителей в комплексе с СВ[7], которое составило 1.75 пс для комплекса (2)•СВ[7] и 0.57 пс для комплекса (7)•СВ[7]. Зная время сольватации, а также приблизительное расстояние (~4 С-С связи), которое преодолевает СВ[7] при движении вслед за положительным зарядом, были рассчитаны средние скорости движения СВ[7] и красителя друг относительно друга. Они составили 230 м/с для красителя (2) и 700 м/с для красителя (7). Отличие в скорости движения СВ[7] обусловлено разной эффективностью переноса заряда при возбуждении молекул красителей. Поэтому в молекуле (7) с более сильным донором скорость движения СВ[7] выше.

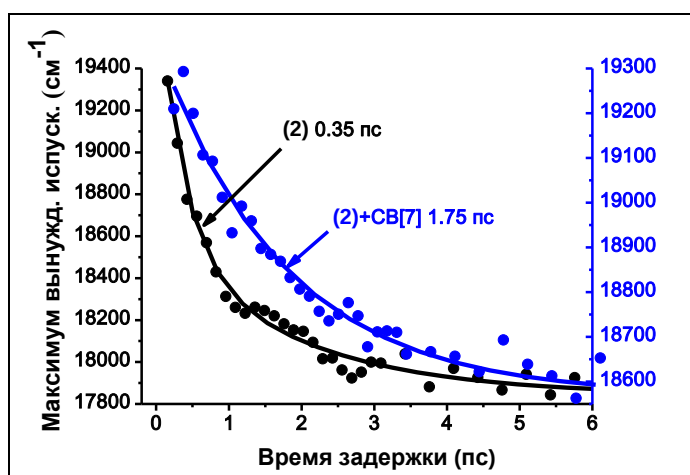


Рисунок 6.51. Зависимость положения максимума вынужденного испускания красителя (2) и комплекса (2)•СВ[7] от времени задержки.

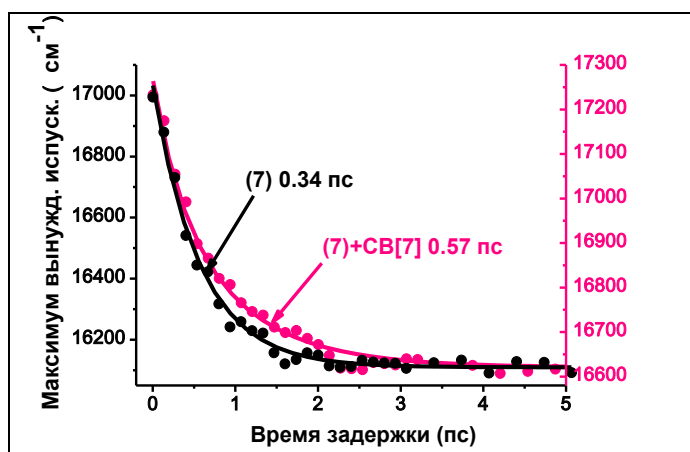


Рисунок 6.52. Зависимость положения максимума вынужденного испускания красителя (7) комплекса (7)•СВ[7] от времени задержки.

Таким образом, наши исследования показали, что поглощение света комплексами (2)•CB[7] и (7)•CB[7] вызывает движение красителей относительно кукурбитурила. Обратное перемещение кукурбитурила происходит самопроизвольно после перехода в основное состояние. Рассмотренные системы функционируют в водном растворе и являются неупорядоченными. Для создания механизмов и машин для преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях на основе этих или подобных им систем необходимо их упорядочение, например, на твердых поверхностях, так, чтобы ими можно было управлять синхронно или последовательно.

В целом, для того, чтобы реализовать механическое перемещение кукурбитурила между двумя фрагментами А (акцептор) и D (донор) в молекулярной машине, работающей на энергии света, необходимы следующие стадии:

- возбуждение светом с длины волны $h\nu_1$ комплекса фотоактивного соединения с кукурбитурилом, сопровождающееся переносом заряда от донорного фрагмента (D) на акцепторный фрагмент (A);
- вынужденное перемещение кукурбитурила вслед за положительным зарядом от фрагмента А к фрагменту D;
- обратный перенос заряда от акцептора А к донору D после самопроизвольной или вынужденной, под действием света с другой длины волны $h\nu_2$, дезактивации возбужденного состояния комплекса;
- вынужденное обратное перемещение кукурбитурила на исходное положение.

Основное содержание главы 6 представлено в следующих работах:

1. Fedorova O.A.; Chernikova E.Y.; Fedorov Y.V.; Gulakova E.N.; Peregudov A.S.; Lyssenko K.A.; Jonusauskas G.; Isaacs L. Cucurbit[7]uril complexes of crown-ether derived styryl and (bis)styryl dyes. // J. Phys. Chem. B – 2009. – V. 113. – P. 10149–10158.
2. Chernikova E.; Berdnikova D.; Fedorov Y.; Fedorova O.; Peregudov A.; Isaacs L. Self-assembly of a ternary architecture driven by cooperative Hg^{2+} ion binding between cucurbit[7]uril and crown ether macrocyclic hosts. // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 7256–7258.
3. Черникова Е.Ю.; Бердникова Д.В.; Федоров Ю.В.; Федорова О.А. Эффективная стабилизация цис-изомера стирилового красителя внутри полости кукурбит[7]урила // Макрогетероциклы – 2013. – Т. 6. - №3. – С. 234–239.

4. Черникова Е. Ю. Комплексы «гость-хозяин» на основе молекул кукурбит[7]урилы и краунсодержащих стироловых красителей. / Рук. Федоров Ю.В. // Диссертация. – 2010. – 153 С.

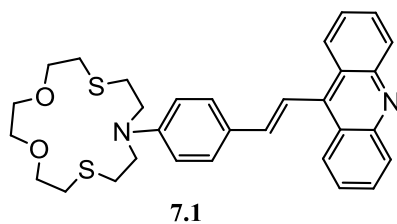
Глава 7. Примеры практического использования краунсодержащих лигандов.

7.1. Разработка оптического химического сенсора на основе пластифицированных ПВХ-пленок для определения катионов Cu^{2+} в водных растворах.

Оптические химические сенсоры работают на принципах анализа поглощения или отражения первичного светового потока либо детектирования возникающей при облучении люминесценции. Эти сенсоры выгодно отличаются тем, что нечувствительны к электромагнитным и радиационным полям и имеют невысокую стоимость.

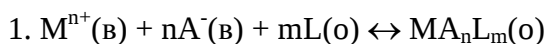
Одним из основных элементов оптического химического сенсора является датчик, дающий оптический отклик на присутствие определяемого вещества или изменение его содержания в анализируемой среде и физического преобразователя, регистрирующего этот отклик. Полученный сигнал преобразователя и является аналитическим, поскольку дает информацию о составе среды и концентрации определяемого компонента. В данном исследовании в качестве такого датчика были использованы пластифицированные ПВХ-пленки, содержащие лиганд **7.1** (схема 7.1), на кварцевой подложке. Определяемым веществом являлся перхлорат меди, оптический отклик регистрировался на спектрофотометре.

Схема 7.1.

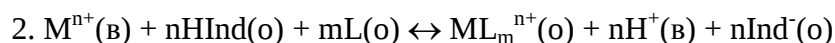


Оптические сенсоры на катионы металлов на основе пластифицированных ПВХ-пленок функционируют за счет экстракции определяемого катиона из водной фазы в пленку, которая сопровождается изменением ее оптических характеристик. Процесс экстракции катионов является результатом ряда последовательных и параллельных реакций, протекающих в водной фазе и органической фазе мембраны, и может быть представлен в обобщенном виде одной из следующих реакций:

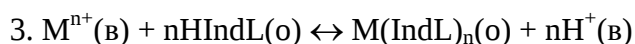
Схема 7.2



или



или



Для определения катионов меди в воде в данной работе были получены поливинилхлоридные плёнки, пластифицированные диоктиловым эфиром себаценовой кислоты и содержащие *E*-7.1 в протонированной форме, функционирующие согласно уравнению 3 на Схеме 7.2.

На первом этапе было изучено протонирование 7.1 в составе пластифицированных ПВХ-пленок в буферных растворах с различным значением pH. Как видно из рисунка 7.1,

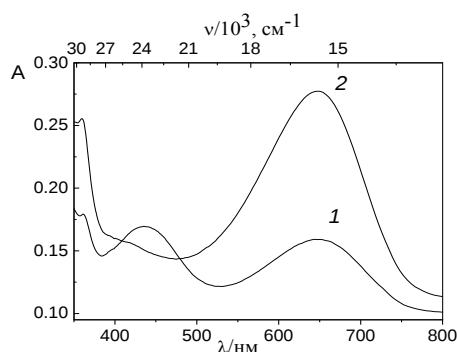


Рисунок 7.1. Спектр поглощения пластифицированной ПВХ-пленки, содержащей *E*-7.1 до (1) и после обработки в ацетатном буферном растворе с pH=6.97 (2).

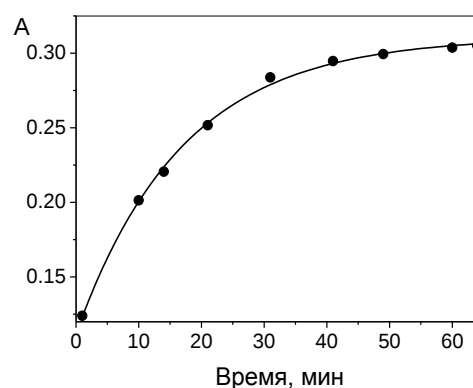
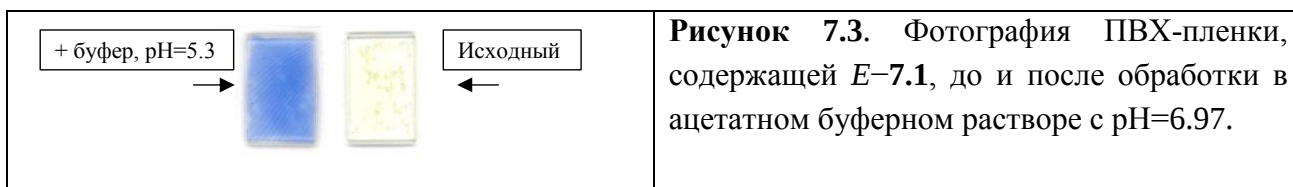


Рисунок 7.2. Зависимость оптической плотности пленки на длине волны 634 нм от времени выдерживания в ацетатном буферном растворе (pH=6.97).

спектр поглощения исходной пленки характеризуется наличием двух выраженных максимумов при 645 нм и 440 нм, соответствующих поглощению протонированной (по атому азота акридинового фрагмента) и депротонированной формы *E*-7.1 соответственно. Согласно уравнению 3 (Схема 7.2), взаимодействие пленки с катионами меди должно привести к максимальным спектральным изменениям, если *E*-7.1 в исходной пленке полностью протонирован. Изучение влияния буферных растворов с различными значениями pH на спектральные характеристики пленки показало, что полное протонирование *E*-7.1 в пленке наблюдается при обработке в буферах с pH ≤ 7.5. Кинетика взаимодействия пленки с буферными растворами изучена на примере буферного раствора с pH = 6.97 (рисунок 7.2). Как следует из рисунка 7.2, для завершения реакции протонирования исходной пленки в буфере с pH = 7.0 требуется примерно 1 час (рисунок 7.3.).



При изучении взаимодействия E-7.1 в составе пластифицированных ПВХ-пленок с катионами меди для поддержания постоянного значения pH использовались ацетатные буферные растворы. Показано, что наблюдаемый оптический отклик на присутствие катионов меди в растворе зависит как от концентрации соли меди, так и от величины pH буферного раствора. Обнаружено, что для растворов с pH = 7.0 и концентрацией соли меди от 1×10^{-4} М до 1×10^{-5} М наблюдается четкий оптический отклик пленок на катионы меди, зависящий от концентрации (рисунок 7.4). Практически полное исчезновение полосы поглощения с максимумом при 645 нм после обработки в буферном растворе с pH = 7.00, содержащем 1×10^{-4} М соли меди, свидетельствует о достижении пленкой состояния насыщения (рисунок 7.5).

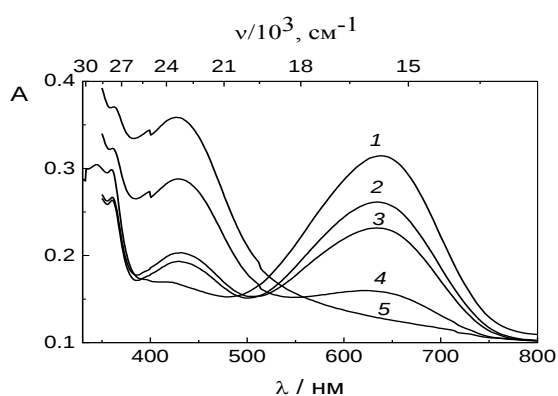
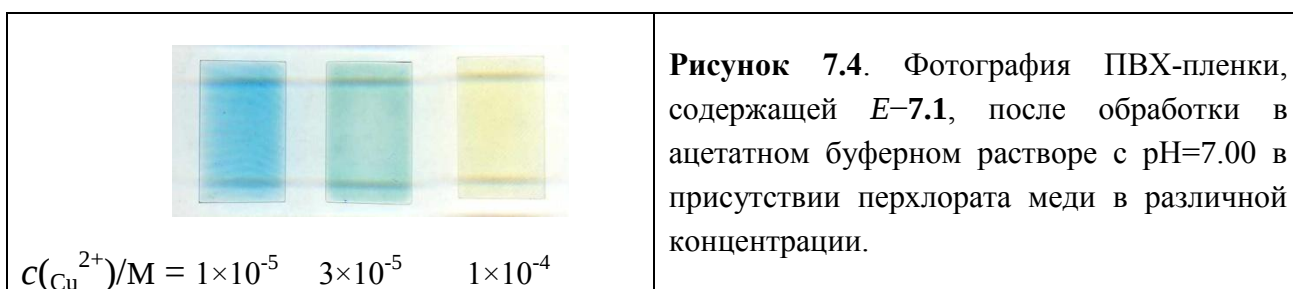


Рисунок 7.5. Спектры поглощения пленок после обработки в буферном растворе (pH=7.00) в отсутствии (1) и в присутствии соли меди (1×10^{-5} М (2), 2×10^{-5} М (3), 5×10^{-5} М (4), 1×10^{-4} М (5).

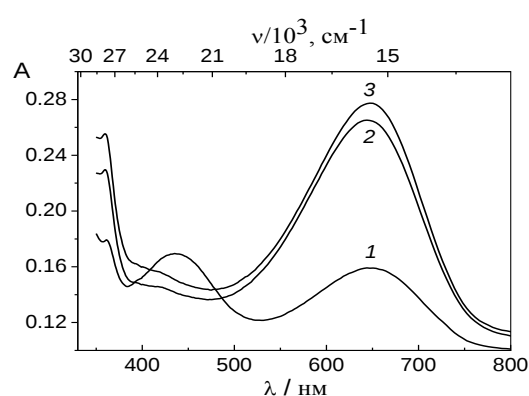


Рисунок 7.6. Спектры поглощения исходной пленки (1) и пленок после обработки в буферном растворе (pH=5.3) в отсутствии (2) и в присутствии соли меди (0.001 М/л) (3).

С другой стороны, использование в процессе анализа буферных растворов с $\text{pH} = 5.3$ не приводит к изменениям в спектрах поглощения пленок в присутствии соли меди с концентрацией ниже $1 \times 10^{-3} \text{M}$ (рисунок 7.6).

Таким образом, пластифицированные ПВХ-пленки, содержащие **E-7.1** в качестве оптического сенсора, пригодны для определения с их помощью содержания катионов меди в растворе на уровне ПДК. На способ получения лиганда **E-7.1** был получен патент РФ № 2376333: О.А. Федорова, Е.В. Тулякова, Ю.В. Федоров. Фенилазидитиа-15-краун-5-содержащий 9-стирилакридин в качестве оптического сенсора на катионы меди (ii) и способ его получения. *Бюллетень изобретений* **2009**, 1–9.

Еще один пример молекулярных химических сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов на основе стирильных красителей, содержащих тиакраунэфирные фрагменты, представлен в патенте РФ № 2176256: Громов С. П., Федорова О. А., Ведерников А. И., Ещеулова О. В., Федоров Ю. В., Алфимов М. В. Тиакраунсодержащие стирильные красители в качестве селективных сенсоров на катионы тяжелых или переходных металлов и способ их получения. *Бюллетень изобретений* **2001**, 378–386.

Кроме того, получены положительное решение на заявку на патент Колосова О.Ю., Гулакова Е.Н., Шепель Н.Э., Федоров Ю.В., Федорова О.А. «Цинковые димерные комплексы краунсодержащих стирильфенантролинов в качестве оптических сенсоров на катионы щелочноземельных и тяжелых металлов, и способ их получения» // №2012146387, 2012, и положительное решение на заявку на патент Ощепков М.С., Ощепков А.С., Панченко П.А., Сергеева А.Н., Федоров Ю.В., Федорова О.А. «4-Замещенные N-арилнафталимиды, проявляющие свойства флуоресцентных сенсоров на катионы металлов, и способы их получения» // №2012157498, 2012.

7.2. Связывание краунсодержащих стирильных красителей с двухцепочечной ДНК.

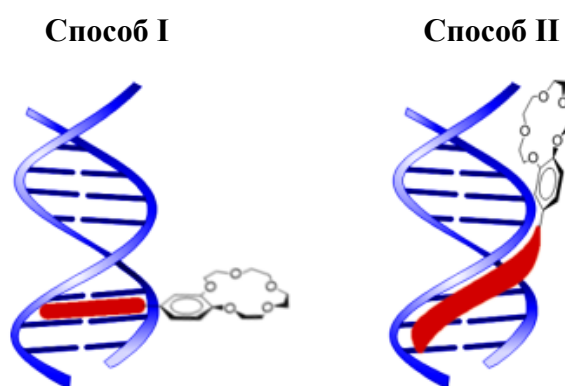
Связывание малых молекул с нуклеиновыми кислотами приводит к изменениям свойств биомолекул, что может быть использовано для создания противораковых, противовирусных и противомикробных препаратов [393-396]. Одной из важнейших областей применения стирильных и цианиновых красителей в биохимии и медицине является их использование в качестве флуоресцентных маркеров для окрашивания биомакромолекул, например, молекул двухцепочечной ДНК (дц-ДНК) [397, 398]. На сегодняшний день разработка и исследование новых стирильных красителей, которые не только являются селективными флуоресцентными маркерами для ДНК, но и содержат

дополнительные функциональные группы, позволяющие проводить селективные каталитические или химические реакции в биомакромолекулах, представляется весьма важной задачей. Например, в работах [399–402] было показано, что объединение фрагмента бензо-15-краун-5-эфира с ДНК-связывающим агентом приводит к созданию соединения, способного к катион-регулируемому разрыву ДНК.

Связывание малых молекул, в том числе стирловых и цианиновых красителей, с двухцепочечной ДНК происходит либо путем интеркаляции, которая осуществляется в результате внедрения молекулы между соседними парами оснований перпендикулярно к спиральной оси ДНК, либо путем укладки в малую бороздку по периферии молекулы ДНК (схема 7.3). При интеркаляции (способ I), которая осуществляется благодаря стэкинг-взаимодействию ароматических хромофоров красителя с основаниями ДНК, наблюдается раскручивание двойной спирали ($10\text{--}20^\circ$ на каждую интеркалированную молекулу) [403]. Интеркалированные флуорофоры оказываются защищенными от растворителя. При укладке в бороздку (способ II) связывание осуществляется за счет непосредственного молекулярного контакта молекулы и концевых функциональных групп азотистых оснований, которые выступают в бороздку ДНК. Важным структурным свойством для укладки в бороздку является конформационная подвижность молекулы, позволяющая ей повторить изгиб спирали ДНК.

Кроме того, существует неспецифическое внешнее связывание в результате электростатического притяжения молекулы к сахаро-фосфатному остову ДНК, являющееся наиболее слабым типом взаимодействия.

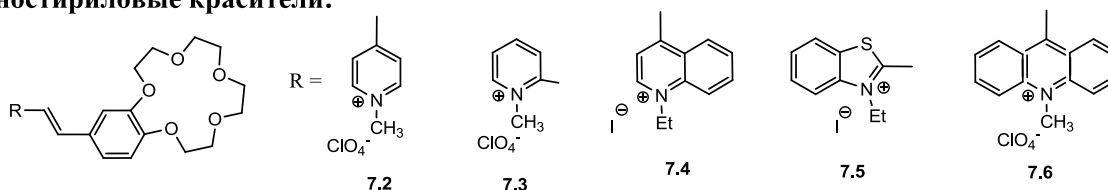
Схема 7.3



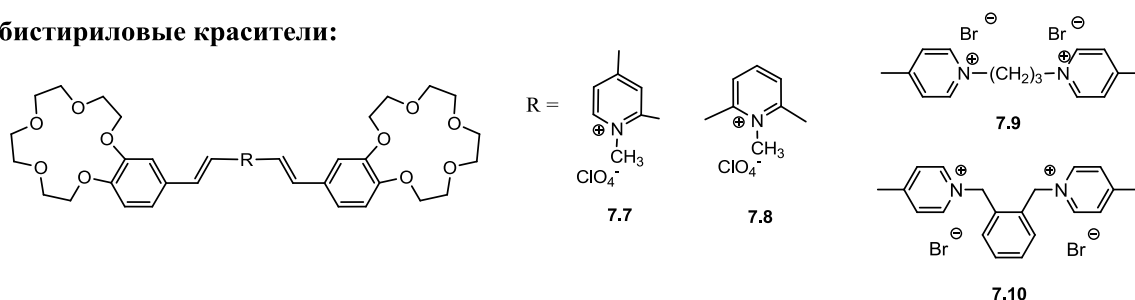
Мы изучили взаимодействие ряда моно- и бисстириловых красителей, содержащих фрагменты бензо-15-краун-5, с ДНК тимуса телят. Структуру исследуемых красителей варьировали путем изменения числа ароматических групп в гетероароматической части молекулы и изменения положения одного или двух краун-эфирных фрагментов по отношению к гетероциклическому остатку (схема 7.4).

Схема 7.4.

моностириловые красители:



бистириловые красители:



Было установлено, что связывание стириловых красителей с ДНК сопровождается значительными изменениями в спектрах поглощения и флуоресценции красителей, что позволило определить значения констант устойчивости образующихся супрамолекулярных комплексов методами оптической спектроскопии.

Изучение изменения вязкости водных растворов дц-ДНК в присутствии молекул стириловых красителей дало возможность определить их способ связывания с ДНК. Известно, что при интеркаляции молекула ДНК удлиняется и увеличивает свою жесткость, что сопровождается увеличением вязкости раствора и уменьшением коэффициента седimentации, а добавление к раствору ДНК вещества, способного внедряться в малую бороздку, обычно не влияет на вязкость раствора ДНК [404].

В экспериментах по измерению температуры денатурации (плавления) ДНК была изучена способность стириловых красителей стабилизировать ДНК дуплексы.

Спектрофотометрическое титрование.

В ходе спектрофотометрического титрования стириловых красителей **7.2 -7.10** дц-ДНК (в буферных растворах при $\text{pH} = 7$) наблюдался bathochromный сдвиг полосы поглощения исходного красителя и уменьшение ее интенсивности (рис. 7.7, табл. 7.1), что свидетельствовало о связывании макромолекулой данных лигандов. Отметим, что только для красителя **7.3** спектр поглощения практически не изменялся даже при добавлении больших количеств дц-ДНК, тогда как в спектре его изомера **7.2** наблюдались существенные изменения.

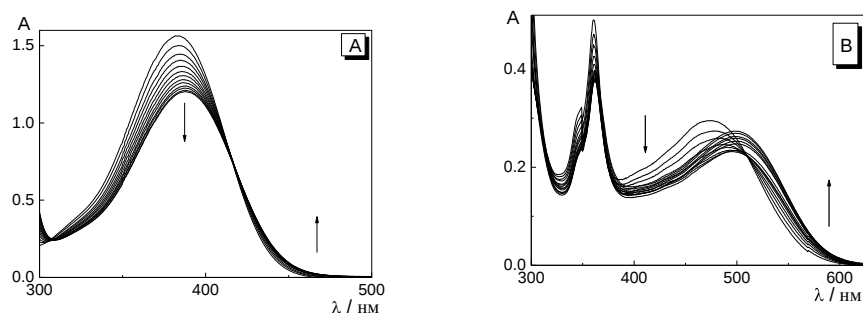


Рисунок 7.7. Спектрофотометрическое титрование стироловых красителей **7.2** (А) и **7.6** (В) дц- ДНК тимуса телянка ($C_{\text{красителя}} = 50 \mu\text{M}$ в натрий-фосфатном буфере, $\text{pH} = 7$, $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{красителя}} = 0 \div 6$).

Батохромный сдвиг в спектрах поглощения при связывании молекулы красителя с дц-ДНК обусловлен сольватохромным эффектом, так как при взаимодействии с дц-ДНК краситель оказывается в менее полярном окружении, чем вода. В большинстве случаев титрование данных красителей характеризуется наличием изобестических точек, что свидетельствует об образовании только одного вида комплексов красителей с ДНК. Однако в ходе спектрофотометрического титрования соединений **7.5** и **7.6** первоначально появляющаяся изобестическая точка исчезает при больших концентрациях дц-ДНК. Вероятно, связывание дц-ДНК с красителями **7.5** и **7.6** представляет собой двухстадийный процесс и включает в себя образование как минимум двух видов комплексов. Константы связывания красителей с дц-ДНК и количество связанных пар оснований было определено по графикам Скэтчарда с использованием нелинейной модели McGhee и von Hippel [403, 405, 406]. Параметры связывания красителей с дц-ДНК приведены в таблице 7.1. Константы связывания для моностириловых красителей существенно различаются между собой. Самое большое значение константы найдено для акридинового производного **7.6**, имеющего наибольшее число ароматических групп в гетероароматической части молекулы по сравнению с остальными моностириловыми красителями. Значения констант связывания для бисстириловых красителей **7.8 - 7.10** примерно одинаковы, но при этом в три раза ниже константы для красителя **7.7**.

Таблица 1. Параметры связывания красителей **7.2–7.10**, полученные из данных спектрофотометрического ($\lambda_{\text{погл}}$, K , n) и спектрофлуориметрического титрования ($\lambda_{\text{фл}}$, $I_{\text{макс}}/I_0$), измерения вязкости $[(\eta/\eta_0)^{1/3}]$ и температур плавления (ΔT) дц ДНК.

Краситель	^a		^b	^c	^d		^e	^{1/3}	^e
	λ / нм	K	n		λ / нм	I / I_o			
	погл	(10^4 M^{-1})	фл		макс				
	Своб. форма	Связ. форма			Своб. форма	Связ. форма			
7.2	382	389	24 ± 1	5.6 ± 0.2	535	508	5.8	1.03	0.6
7.3	373	373	-	-	511	508	4	1.00	0.1
7.4	421	442	5.9 ± 0.4	2.0 ± 0.1	590	563	14	1.04	1.8

7.5	415	430	2.8 ± 0.4	2.2 ± 0.1	531	528	4.1	1.04	0.6
7.6	473	503	161 ± 6	1.1 ± 0.1	-	-	-	1.01	2.9
7.7	392	400	66 ± 4	1.6 ± 0.1	538	534	28	0.99	0.6
7.8	400	411	24 ± 1	1.4 ± 0.1	508	504	54	0.97	2.7
7.9	395	403	18 ± 1	3.5 ± 0.1	544	518	28	0.96 ^f	6.2
7.10	395	400	22 ± 1	4.4 ± 0.3	549	526	74	0.98	3.9

^a Длинноволновый максимум поглощения связанной с ДНК и несвязанной форм красителей; ^b константа связывания (в парах оснований); ^c количество связанных пар оснований; ^d максимум флуоресценции связанной и несвязанной форм красителя; ^e характеристики, полученные при соотношении концентрации ДНК:лиганд=0.1; ^f характеристики, полученные при соотношении концентрации ДНК:лиганд=0.08.

Спектрофлуориметрическое титрование.

Спектрофлуориметрическое титрование красителей дц-ДНК проводилось в буферных растворах при pH = 7 (рисунок 7.8). Во всех случаях длина волны возбуждения флуоресценции совпадала со значением длины волны изобестической точки, найденной из спектрофотометрического титрования.

При добавлении дц-ДНК к водным растворам красителей **7.2–7.10** наблюдалось значительное увеличение интенсивности флуоресценции (таблица 7.1). Так при связывании с дц-ДНК бисстириловых красителей **7.9** и **7.10** интенсивность флуоресценции увеличивается в 28 и 74 раза, соответственно, при этом сдвиг максимума полосы флуоресценции в синюю область спектра составляет 23-28 нм. Для бисстириловых красителей **7.7** и **7.8** интенсивность флуоресценции при добавлении ДНК увеличивается в 28 и 54 раза соответственно, однако гипсохромный сдвиг максимума полосы флуоресценции составляет всего 4 нм. В случае моностириловых красителей добавление дц-ДНК также сопровождается увеличением интенсивности флуоресценции, хотя и в меньшей степени, чем для бисстириловых производных. Для соединений **7.2** и **7.4** разгорание флуоресценции в 5.8 и 14 раз сопровождается гипсохромным сдвигом максимума полосы флуоресценции на 27 и 33 нм. Для красителей **7.3** и **7.5** при добавлении ДНК наблюдалось как сравнительно невысокое увеличение интенсивности флуоресценции (в 4 раза), так и небольшой гипсохромный сдвиг максимума полосы флуоресценции (3 нм), что может быть связано с низкими значениями констант устойчивости соответствующих комплексов.

Следует отметить, что увеличение интенсивности флуоресценции бисстириловых красителей **7.7-7.10** при связывании дц-ДНК существенно выше, чем у традиционно применяемых красителей для определения ДНК, таких как бромид этидия, для которого $I_{\max}/I_0 = 10$ [407]. Обнаруженный эффект сильного разгорания флуоресценции стириловых

красителей при связывании с дц-ДНК может найти применение в разработке неспецифических флуоресцентных меток для дц-ДНК.

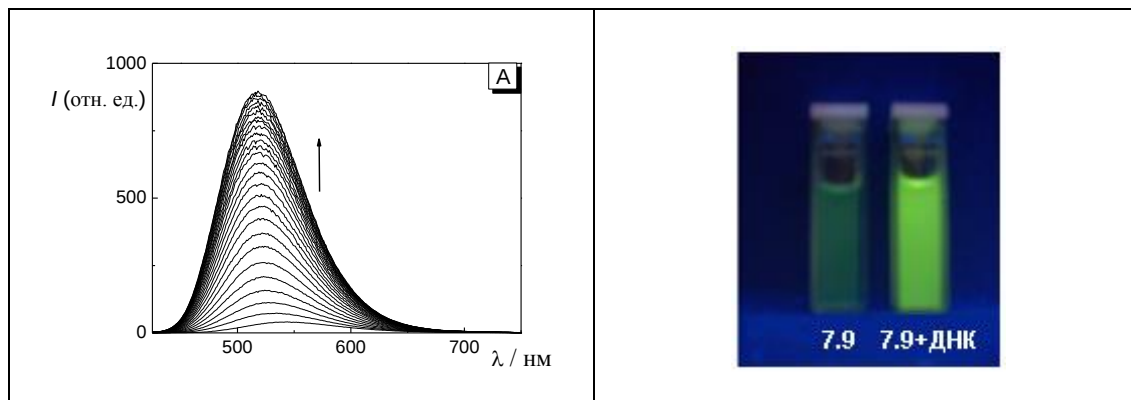


Рисунок 7.8. Спектрофлуориметрическое титрование красителя **7.9** дц-ДНК (А), $C_{7.9}=10 \mu\text{M}$ в натрий-фосфатном буфере, $\text{pH}=7$, $C_{\text{ДНК}}/C_{\text{красителя}} = 0\div 6$, $\lambda_{\text{возб}} = 415 \text{ нм}$. Справа – флуоресценция исходного раствора красителя и красителя в присутствии ДНК.

Изучение температуры плавления двухцепочечной ДНК в присутствии красителей 7.2–7.10.

Способность стириловых красителей **7.2–7.10** стабилизировать ДНК дуплексы была изучена в экспериментах по измерению температуры денатурации (плавления) ДНК. На рисунке 7.9 показаны кривые плавления двухцепочечной ДНК тимуса теленка в присутствии соединений **7.2–7.10**. Температура плавления исходного раствора ДНК в буфере составляет 68.4°C , тогда как в присутствии бисстириловых красителей температура плавления дц-ДНК возрастает в ряду $7.7 < 7.8 < 7.10 < 7.9$, причем, изменение температуры плавления ДНК в присутствии **7.9** $\Delta T_{nl}=13^\circ\text{C}$ при $r = 0.5$. Изменение расположения стириловых фрагментов в изомерах **7.7** и **7.8** оказывает значительное влияние на температуру плавления дц-ДНК (таблица 7.1). Пиридин- и хинолин-замещенные моностириловые красители **7.2**, **7.3**, **7.4** стабилизируют дуплекс хуже, чем акридин- (**7.6**) и бензотиазол-замещенные (**7.5**) производные, для которых $\Delta T_{nl}= 10.8^\circ\text{C}$ и 6°C при $r = 0.5$, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наибольшее влияние в процесс стабилизации дц-ДНК дуплекса вносит увеличение числа ароматических групп в положительно-заряженном остатке гетероцикла.

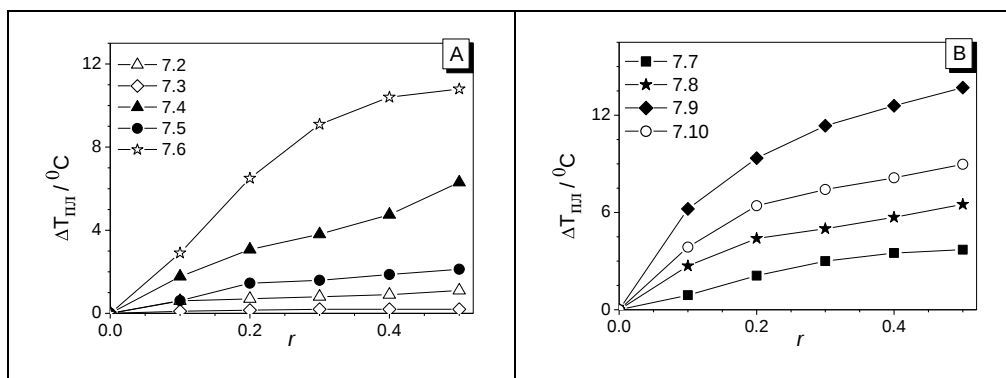


Рисунок 7.9. График зависимости изменения температуры плавления дц-ДНК тимуса теленка от r , где $r = C_{связ.красителя}/C_{ДНК}$ в присутствии моностириловых 7.2 - 7.6 (А) и бисстириловых красителей 7.7 - 7.10 (В).

Изучение вязкости раствора дц-ДНК в присутствии красителей 7.2–7.10.

С целью получения информации о способе связывания красителей 7.2–7.10 с дц-ДНК было проведено вискозиметрическое титрование буферного раствора дц-ДНК данными стириловыми красителями (рисунок 7.10). В качестве стандартов для сравнения использовали типичный интеркалятор - бромид этидия, а в качестве вещества, способного внедряться в малую бороздку - Hoechst 33258 [408].

Вязкость раствора дц-ДНК возрастает в присутствии моностириловых красителей 7.2-7.6, однако значения относительной вязкости раствора ДНК в присутствии 7.2-7.6 меньше соответствующих значений относительной вязкости в присутствии стандартного интеркалятора - этидия бромида. В отличие от моностириловых производных, бисстириловые красители 7.7 - 7.10, как и Hoechst 33258, понижают вязкость раствора ДНК.

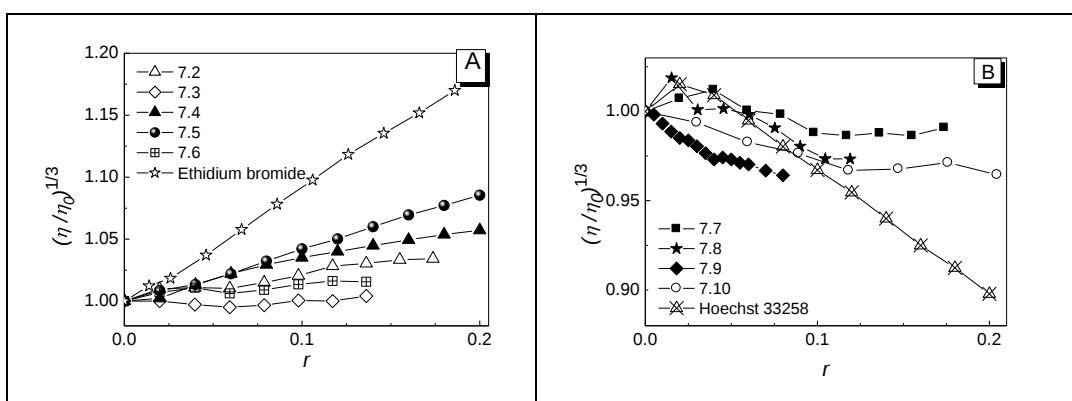


Рисунок 7.10. Изменение относительной вязкости дц-ДНК от r , где $r = C_{связ.красителя}/C_{ДНК}$ в присутствии моностириловых 7.2–7.6 (А) и бисстириловых красителей 7.7–7.10 (В).

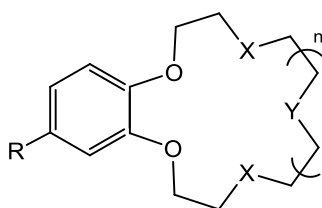
По-видимому, для красителей 7.2, 7.4 и 7.5 наиболее вероятным способом связывания является интеркаляция, но с очень слабым π - π стэкинговым взаимодействием данных гетероциклов с парами оснований в дуплексе ДНК, приводящим только к изгибам, но не к раскручиванию двойной спирали дц-ДНК. Связывание бисстириловых красителей происходит только по периферии молекулы дц-ДНК с внедрением в малую бороздку.

Наибольшее влияние на связывание стирловых красителей с ДНК оказывает гидрофобное π - π стэкинг-взаимодействие ДНК с гетероциклическими частями молекул красителей и электростатическое взаимодействие ДНК с положительно заряженными красителями.

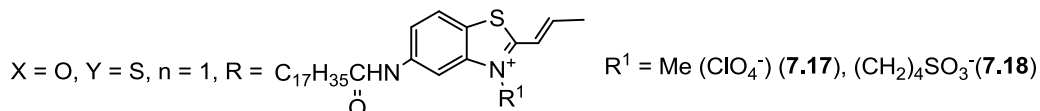
7.3. Производные тиакраун-эфиров в качестве комплексонов в процессах экстракции жидкость-жидкость.

Наряду с такими аналитическими методами определения катионов металлов как атомно-абсорбционная спектроскопия, нейтронный активационный анализ, потенциометрия, флуориметрия, спектрофотометрические методы также активно развиваются благодаря успешному развитию оптоволоконной техники, позволяющей проводить анализы дистанционно. Экстракционное спектрофотометрическое определение катионов включает в себя экстракцию в подходящий растворитель и спектрофотометрические процедуры для детектирования катионов [409]. В связи с этим создание эффективных комплексонов с высокой селективностью и высокими константами устойчивости комплексов представляется важной задачей.

Несмотря на то, что высокое сродство тиакраун-эфиров к катионам ртути, серебра, свинца, кадмия известно [410, 411], имеется лишь ограниченное число работ, касающихся их аналитического применения. Представляется важным проанализировать влияние строения краун-эфиров на их способность к экстракции тех или иных катионов. В настоящей работе мы изучили поведение бензотиакраун-эфиров **7.11-7.18** различного размера и с различной комбинацией атомов серы и кислорода в кольце краун-эфира в процессе экстракции жидкость-жидкость.



X = S, Y = O, R = HCO: n = 0 (**7.11**), n = 1 (**7.12**), n = 2 (**7.13**), n = 3 (**7.14**);
X = S, Y = S, R = HCO: n = 2 (**7.15**);
X = O, Y = S, R = HCO: n = 1 (**7.16**);



Экстракция в присутствии тиакраун-эфиров проводилась из водных растворов различных солей в различные органические растворители.

Результаты изучения экстракции Ag(I), Hg(II), Cu(I) и Cu(II) тиакраун-эфирами **7.11-7.16** представлены на рисунке 7.17.

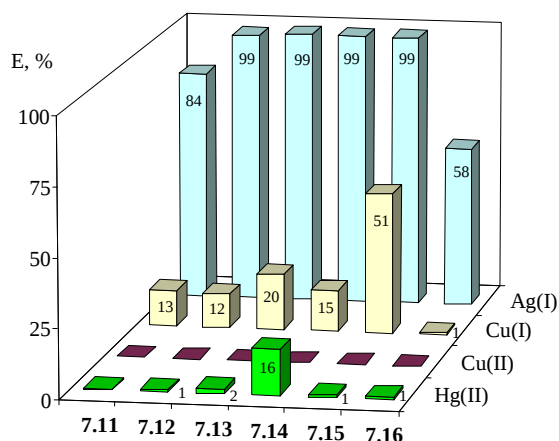


Рисунок 7.17. Экстракционная способность лигандов **7.11-7.16** по отношению к Ag(I), Hg(II) и Cu(I,II) ; $[AgNO_3] = [Cu(NO_3)_2] = [HgCl_2] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $[HPic] = 5 \cdot 10^{-3}$ М; [лиганд] = $1 \cdot 10^{-3}$ М в $CHCl_3$; восстановитель Cu(II) до Cu(I) - [аскорбиновая кислота] = $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Как и следовало ожидать, тиакраун-эфиры демонстрируют очень высокую экстракционную способность по отношению к «мягкому» Ag(I). Однако лиганд **7.11** и, в особенности, лиганд **7.16** показывают низкую экстракционную способность. В случае лиганда **7.11** малый размер полости краун-эфира недостаточен для эффективного взаимодействия с большими по размеру катионами Ag(I), а лиганд **7.16** содержит только один атом серы, чего недостаточно для прочного связывания катионов серебра. Лиганды **7.11-7.16** не экстрагируют катионы Cu(II). В то же время, экстракция катионов Cu(I) лигандами **7.11-7.14** достигает 12-20%. Лиганд **7.15**, содержащий наибольшее количество атомов серы в краун-эфирном кольце, экстрагирует до 51% Cu(I). Лиганд **7.16**, содержащий только один атом серы, демонстрирует низкую экстракционную способность.

Тиакраун-эфиры **7.11-7.13** и **7.15, 7.16** не экстрагировали Hg(II), тогда как лиганд **7.14**, имеющий наибольший размер краун-эфирной полости, экстрагировал 16% катионов ртути. Хотя катионы ртути и серебра имеют высокое сродство к атомам серы, их поведение в экспериментах по экстракции различно. Однако при этом необходимо учесть, что Hg(II) был использован в виде малодиссоциированной соли $HgCl_2$, а Ag(I) экстрагировался в ионной форме с пикрат-анионом в качестве противоиона.

Для определения селективности тиакраун-эфиров по отношению к различным катионам была изучена экстракция из смеси солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) и Ag(I) в системе соль- $HClO_4$ - H_2O /лиганд-нитробензол (рисунок 7.18). Концентрация катионов в водной фазе определялась с помощью ICP-MS.

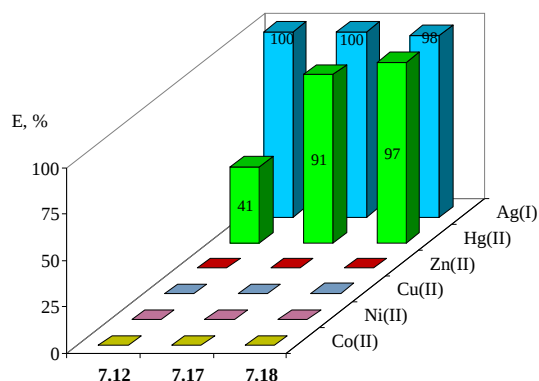


Рисунок 7.18. Экстракция Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) и Ag(I) из смеси их солей, $[M(ClO_4)_n \text{ и } Ni(NO_3)_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $[HClO_4] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; [лиганд] = $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ в нитробензоле.

Катионы Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) не экстрагировались лигандами **7.12**, **7.17** и **7.18** в органическую фазу, в то время как катионы Hg(II) и Ag(I), обладающие высоким сродством к сере, селективно экстрагировались тиакраун-эфирами из смеси солей. Состав комплексов в органической фазе был установлен из наклона прямой в координатах $\lg D_M - \lg C_{L(орг.)}$ при варьировании концентрации лиганда во время экстракции. Результаты таких экспериментов для экстракции Ag(I) лигандами **7.11**, **7.16** и Hg(II) лигандом **7.14** приведены на рисунке 7.19.

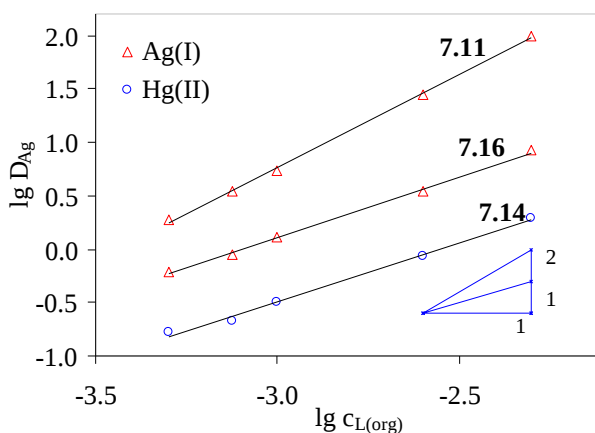


Рисунок 7.19. Экстракция Ag(I) и Hg(II) в зависимости от концентрации лигандов $[AgNO_3] = [HgCl_2] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[HPic] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; [лиганд] = $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в $CHCl_3$.

Наклоны прямых для лигандов **7.11** и **7.16** при экстракции Ag(I) составили 1,7 и 1 соответственно. Это указывает на то, что лиганд **7.11** с наименьшей полостью краун-эфира склонен к образованию комплекса сэндвичевого типа состава 1:2 ($[AgL_2]^+$) помимо образования комплекса состава 1:1 ($[AgL]^+$). Лиганд **7.16** при тех же условиях образует с Ag(I) комплекс состава 1:1. Для комплексов Hg(II) в органической фазе найдена стехиометрия 1:1.

Как правило, экстракция катионов снижается при замене пикрата на нитрат в качестве противоиона. На рисунке 7.20 показано влияние природы аниона на экстракцию Ag(I) лигандами 7.12-7.15. Как и следовало ожидать, экстракция в присутствии нитратов ниже, чем в присутствии пикратов.

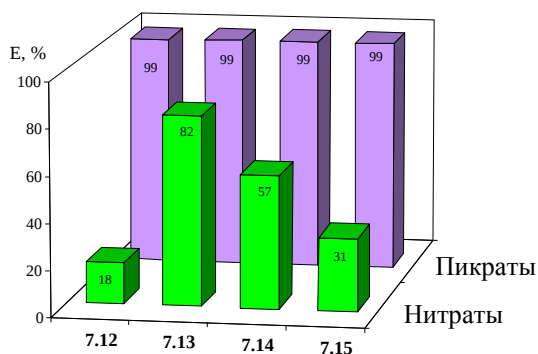


Рисунок 7.20. Экстракция лигандами 7.12-7.15 в присутствии различных противоионов. $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $[NaNO_3] = 1 \cdot 10^{-1}$ М и $[HPic] = 5 \cdot 10^{-3}$ М соответственно; [лиганд] = $1 \cdot 10^{-3}$ М в $CHCl_3$

Важным фактором, влияющим на степень экстракции, является природа органического растворителя. Полярные растворители, как правило, увеличивают экстракцию. На рисунке 7.21 показано, что степень экстракции Ag(I) лигандом 7.12 в 1,2-дихлорэтано существенно ниже, чем в нитробензоле. Однако лиганд 7.17 не демонстрирует аналогичных различий в степени экстракции в данных растворителях. По-видимому, более высокая гидрофильность лиганда 7.12 по сравнению с лигандом 7.17 препятствует экстракции в менее полярном растворителе - 1,2-дихлорэтано.

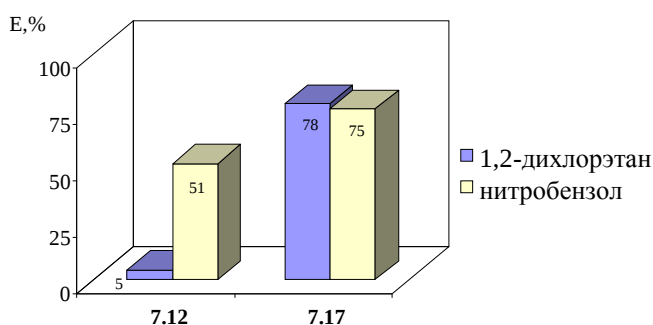


Рисунок 7.21. Зависимость экстракции от природы растворителя. $[AgNO_3] = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $[HNO_3] = 5 \cdot 10^{-4}$ М; [Ligand] = $1 \cdot 10^{-3}$ М в 1,2-дихлорэтано и нитробензоле.

Дополнительные данные о составе комплексов Ag(I) с тиакраун-эфирами 7.11-7.16 были получены при использовании методики масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Было обнаружено, что лиганды 7.11 и 7.16 с катионами серебра образуют два вида частиц - $[Ag \cdot 7.11]^+$ и $[Ag \cdot (7.11)_2]^+$. Макроциклы 7.12, 7.13 и 7.14,

содержащие по два атома серы в краун-эфирном фрагменте, с катионами серебра образуют только частицы $[\text{AgL}]^+$. Для лиганда **7.15**, содержащего только один атом серы в краун-эфире, были обнаружены комплексы $[\text{Ag}\cdot\text{7.15}]^+$ и $[\text{Ag}\cdot(\text{7.15})_2]^+$.

Таким образом, тиакраун-эфиры **7.11-7.18** обладают высокой экстракционной способностью по отношению к катионам серебра. Способность экстрагировать катионы ртути (II) лигандами **7.11-7.16** в значительной мере определяется природой растворителя и противоионом. Наибольшая степень экстракции катионов ртути (II) была достигнута в системе $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ - HClO_4 - H_2O /лиганд-нитробензол. Лиганды **7.12, 7.17, 7.18** экстрагируют Ag(I) и Hg(II) селективно из смеси солей Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Hg(II) и Ag(I) . Обнаружено хорошее согласие результатов экстракции со структурными особенностями лигандов и константами устойчивости их комплексов, полученными при использовании методов УФ-Вид спектроскопии, спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. В процессе экстракции участвуют комплексы различного типа, включая линейные комплексы и комплексы типа «сэндвич».

Заключение.

Рассмотрение двух типов краунсодержащих стироловых красителей – нейтральных и катионных - позволяет выявить ряд закономерностей.

- ✓ Наличие сопряжения между хромофорной и ионофорной частями в обоих типах молекул обеспечивает значительное изменение их оптических характеристик при комплексообразовании, т.е. соединения могут рассматриваться как оптические сенсоры на катионы металлов. За счет вариации размера макроцикла и его гетероатомного состава возможно получать комплексоны с высокой селективностью к определенному типу металлов. Важным результатом является то, что соединения проявляют сенсорные свойства не только в растворах, но и в полимерных матрицах. Это обуславливает перспективность использования соединений для создания сенсорных материалов.
- ✓ Моно- и бисстильбеновые производные являются удобными реагентами для построения комплексов, имеющих разнообразную двумерную и трехмерную архитектуру. Это явление обусловлено тем, что имеющийся в составе молекул гетероциклический остаток хорошо координируется с катионами тяжелых и переходных металлов. Возможности моно- и бисстириловых красителей ограничиваются лишь координацией катиона металла по краун-эфирному фрагменту.
- ✓ В обоих типах соединений комплексообразование оказывает влияние на протекание фотоизомеризации вокруг двойных $C=C$ связей, причем, сэндвичевое комплексообразование обеспечивает возможность регио- и стереоселективного протекания фотоциклоприсоединения. Важно отметить, что обычная реакция фотоциклоприсоединения этиленовых производных отличается низким квантовым выходом и низкой региоселективностью. В диссертационной работе убедительно показано, что фотоциклоприсоединение этиленовых производных в супрамолекулярных комплексах обладает характеристиками, перспективными для использования на практике.
- ✓ Фотофизические процессы, протекающие в двух типах красителей, различны, поэтому влияние супрамолекулярного комплексообразования также различно. Так, в стильбенах координация по гетероциклическому фрагменту приводит к развитию процессов переноса заряда от лиганда к центральному катиону металла. В стироловых производных координация катионов металлов по краун-эфирной части подавляет фотоиндуцированные процессы переноса заряда, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. В диссертации показано, что возможно использовать найденные закономерности управления фотофизическими характеристиками за счет

процессов комплексообразования для получения соединений с практически полезными свойствами. Так, показано, что металлокомплексы бипиридиновых и фенантролиновых производных могут быть эффективными флуоресцентными рецепторами на катионы металлов.

- ✓ Наличие двух стироловых фрагментов в молекуле красителя значительно расширяет спектр проявляемых свойств. Так, на базе соединений, содержащих два разных по составу краун-эфира, возможно получать дитопные рецепторы. Только в бисстириловых производных возможен процесс внутримолекулярного переноса энергии или протекание фотохромной реакции фотоциклоприсоединения. Благодаря протяженной структуре бисстириловые красители эффективно интеркалируют с ДНК, проявляя свойства флуоресцентных маркеров.
- ✓ Стильбеновые и стироловые производные хорошо связываются с циклодекстринами и кукурбитурилами, образуя комплексы включения. Наличие красителя в комплексе обеспечивает возможность оптического наблюдения за структурой и составом образующегося комплекса, а также позволяет исследовать факторы, влияющие на устойчивость ассоциатов. Эти сведения важны для разработки новых капсулированных медицинских препаратов.

Выводы

1. С использованием электронной, ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что краунсодержащие стирилпиридины и стирилбензотиазолы являются дитопными рецепторами, причем два места связывания с катионами металлов и аминокислотами отличаются по селективности и оптическому отклику на процесс комплексообразования. Показано, что образующиеся в результате обратимой фотореакции *цис*-изомеры комплексов устойчивы, по спектральным характеристикам и комплексообразующей способности *цис*-изомеры мало отличаются от *транс*-изомеров лигандов. Найдено, что в присутствии катионов Ba^{2+} происходит образование сэндвичевого комплекса. Облучение комплекса краунсодержащего стирилбензотиазола приводит к протеканию стереоселективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. Впервые обнаружена фототрансформация в ряду краунсодержащих гетарилфенилэтенов в конденсированные производные пиридина, включающая электроциклическую реакцию с образованием связи C-N. Реакция протекает с высокими выходами и может рассматриваться как препаративный метод синтеза новых гетероароматических катионов.
2. Установлены структуры и определены оптические характеристики двух- и трехмерных комплексов, образующихся при координации катионов тяжелых металлов с моно- и бисстириловыми производными бензобистиазола, бипиридина и фенантролина. Дополнительная координация катионов металлов по краун-эфирному фрагменту двух- и трехмерных комплексов сопровождается разгоранием флуоресценции. При облучении светом свободные и закомплексованные краунсодержащие бисстильбены вступают в обратимую реакцию *транс-цис*-фотоизомеризации, а бензобис(2-стирилтиазол) также претерпевает [2+2]-фотоциклоприсоединение. Определены квантовые выходы обоих процессов и структуры фотопродуктов.
3. Моностириловые красители бензотиазолиевой серии, имеющие фрагмент фенилазатиа-15-краун-5-эфира, проявили способность связывать Ag^+ , Cu^{2+} , а также продемонстрировали высокую селективность по отношению к катионам Hg^{2+} . Процесс комплексообразования в данных соединениях сопровождается значительными сдвигами (до 130 нм) в спектрах поглощения и флуоресценции. Моностириловые 15-краун-5 содержащие красители пиридиниевой серии способны к организации в димеры типа «голова-к-хвосту» в присутствии катионов Ba^{2+} , в которых протекает стереоселективное фотоциклоприсоединение.
4. Для мономерных и симметричных изомерных бисстириловых красителей на основе пиридиния показано, что вариация положения стирилового заместителя в ароматическом кольце пиридиния позволяет получать различные по оптическим и фотофизическим характеристикам фотохромные краун-эфиры. Соединения отличаются высокими константами комплексообразования с катионами, а также значительными эффектами разгорания флуоресценции.
5. Показано, что оба краунсодержащих стирилового фрагмента в молекуле несимметричных бис(стирил)пиридиниевых красителей обладают независимыми

спектральными и комплексообразующими характеристиками. Сами красители являются дитопными лигандами, которые могут быть использованы для анализа растворов, содержащих различные катионы металлов. Впервые обнаружено протекание переноса энергии в симметричных бисстирилах за счет образования мономагниевого комплекса сэндвичевой структуры. В случае несимметричных стироловых красителей процессом переноса энергии можно управлять с использованием супрамолекулярных подходов.

6. Продemonстрирована возможность создания супрамолекулярных комплексов различного строения и состава по принципу «гость-хозяин» с участием стильбеновых молекул и циклодекстрина, а также молекул стироловых и бисстириловых красителей и кукурбит[7]урилы. Комплексообразование оказывает существенное влияние на спектральные характеристики красителей. Показано, что катионы металлов могут выступать как конкурирующие агенты за связывание с кукурбит[7]урилом, либо способны проявлять кооперативный эффект при взаимодействии с кукурбит[7]урилом и стироловыми красителями. Предложены новые модели молекулярных машин, основанные на челночном движении кукурбит[7]урилы за счет переноса заряда в донорно-акцепторных молекулах при поглощении и испускании кванта света. Контроль за состоянием системы можно осуществлять с помощью методов стационарной и разрешенной во времени абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии.
7. Установлено, что с использованием полимерного композиционного материала с фенилазатиакраун-содержащим 9-стирилакридином в качестве лиганда возможно детектировать катионы Cu^{2+} в водных растворах на уровне ПДК оптическими методами. Моно- и бисстириловые производные бипиридина и фенантролина также проявляют свойства оптических сенсоров в полимерной матрице, а заряженные бисстириловые красители бипиридиниевой серии - на носителе SiO_2 .
8. Показано, что моно- и бисстириловые красители связываются с двухцепочечной ДНК со значительным разгоранием флуоресценции, что дает возможность использования этих соединений в качестве биологических маркеров.

Список литературы

1. Pedersen C.J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – P. 7017–7036.
2. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction // Chem. Rev. – 1985. – V. 85. – № 4. – P. 271–339.
3. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения // Пер. с англ. – М.: Мир. – 1986. – 363 С.
4. Фёгтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов «Гость-хозяин» // Пер. с англ. к.х.н. Ф. С. Сировского, под редакцией д-ра хим. наук, проф. В. В. Сергиевского. М.: Мир. – 1988. – 513 С.
5. Krakowiak K.E., Bradshaw J.S., Zamecka-Krakowiak D.J. Synthesis of aza-crown ethers // Chem. Rev. – 1989. – V. 89. – P. 929–972.
6. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – P. 1515–1566.
7. Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 205. – P. 3–40.
8. Fabbrizzi L., Poggi A. Sensors and switches from supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev. – 1995. – V. 24. – P. 197–202.
9. Rurack K. Flipping the light switch ‘ON’ – the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions // Spectrochim. Acta A. – 2001. – V. 57. – P. 2161–2195.
10. Gromov S.P., Alfimov M.V. Supramolecular organic photochemistry of crown-ether-containing styryl dyes // Russ. Chem. Bull. – 1997. – V. 46. – P. 611–636.
11. Demchenko A.P. Introduction to Fluorescence Sensing // Springer. – 2009. – 586 P.
12. Desvergne J.-P., Perez-Inestrosa E., Bouas-Laurent H., Jonusauskas G., Oberle J., Rullier C. in “New Trends in Fluorescence Spectroscopy. Application in Chemical and Life Sciences” Valeur B., Brochon J.-C., eds. // Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. – 2001. – Ch. 8.
13. Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Organic chemosensors with crown-ether groups (review) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2008. – V. 44. – No. 8. – P. 899–923.
14. Minkin V.I., Dubonosov A.D., Bren V.A., Tsukanov A.V. Chemosensors with crown ether-based receptors // ARKIVOC – 2008. – No. iv. – P. 90–102.

15. Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. Crown Ether-Based Optical Molecular Sensors and Photocontrolled Ionophores // *Macroheterocycles* – 2010. – V. 3. – №4. – P. 189–200.
16. Mustroph H., Stollenwerk M., Bressau V. Current Developments in Optical Data Storage with Organic Dyes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 2016–2035.
17. Nikolov P., Metzov S. Peculiarities in the photophysical properties of some 6-styryl-2,4-disubstituted pyrylium salts // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2000. – V. 135. P. 13–25.
18. Horiguchi E., Shirai K., Matsuoka M., Matsui M. Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives // *Dyes Pigm.* 2002. – V. 53. – P. 45–55.
19. Wang S., Ho T. Substituent effects on intramolecular charge-transfer behaviour of styrylheterocycles // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2000. – V. 135. – P. 119–126.
20. Kim S., Zheng Q., He G.S., Bharali D.J., Pudavar H.E., Baev A., Prasad P.N. Aggregation-Enhanced Fluorescence and Two-Photon Absorption in Nanoaggregates of a 9,10-Bis[4'-(4"-aminostyryl)styryl]anthracene Derivative // *Adv. Functional Mater.* – 2006. – V. 16. – P. 2317–2323.
21. Cho B.R., Piao M.J., Son K.H., Lee S.H., Yoon S.J., Jeon S., Cho M. Nonlinear Optical and Two-Photon Absorption Properties of 1,3,5-Tricyano-2,4,6-tris(styryl)benzene-Containing Octupolar Oligomers // *Chem. Eur. J.* – 2002. – V. 8. – No. 17. – P. 3907–3916.
22. Brown G.H., ed. *Photochromism*. // Wiley-Interscience, New York. – 1971. – 853 P.
23. Durr H., Bouas-Laurent H. (Eds.). *Photochromism, Molecules and Systems*. // Elsevier, Amsterdam. – 2003. – 1218 P.
24. S Shinkai. in: Inoue Y., Gokel G.W. (Eds.). *Cation Binding by Macrocycles. Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*. // Marcel Dekker, New York. –1990. – 761 P.
25. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. // VCH, Weinheim. – 1995. – 271 P.
26. Kimura K. Photocontrol of ionic conduction by photochromic crown ethers // *Coord. Chem. Rev.* – 1996. – V. 148. – P. 41–61.
27. Bourgoïn M., Wong K.H., Hui J.Y., Smid J. Interaction of Macrocyclic Polyethers with Ions and Ion Pairs of Picrate Salts // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – № 3. – P. 3462–3467.
28. An H.; Bradshaw J.S.; Izatt R.M.; Yan Z. Bis- and Oligo(benzocrown ether)s // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P. 939–991.

29. Fery-Forgues S., Al-Ali F. Bis(azacrown ether) and bis(benzocrown ether) dyes: butterflies, tweezers and rods in cation binding // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2004. – V. 5. – P. 139–153.
30. Szarmach M., Wagner-Wysiecka E., Fonari M.S., Luboch E. Bis(azobenzocrown ether)s - synthesis and ionophoric properties // *Tetrahedron.* – 2012. – V.68. – P. 507–515.
31. Bartsch R.A.; Eley M.D. Syntheses of bis- and tetra-crowned clefts and studies of their selectivities in metal ion complexation // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – P. 8979–8988.
32. Beer P.D., Dent S.W., Fletcher N.C. Anion and cation recognition by new mono-and bis-ruthenium(II) bipyridyl crown ether receptor molecules // *Polyhedron.* – 1996. – V. 15. – No.18. – P. 2983–2996.
33. Marchand A.P., Mckim A.S., Kumar K.A. Synthesis and alkali metal picrate extraction capabilities of novel, cage-functionalized diazacrown ethers. Effects of host preorganization on avidity and selectivity toward alkali metal picrates in solution // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54. – P. 13421–13426.
34. Xia W.-S., Schmehl H.M., Li C.-J. A Highly Selective Fluorescent Chemosensor for K^+ from a Bis-15-Crown-5 Derivative // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 5599–5600.
35. Tsubaki K., Tanaka H., Furuta T., Kinoshita T., Fuji K. Recognition of the chain length of α,ω -diamines by a meso-ternaphthalene derivative with two crown ethers // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – P. 6089–6093.
36. Xia W.-S., Schmehl H. M., Li C.-J. A Fluorescent 18-Crown-6 Based Luminescence Sensor for Lanthanide Ions // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – P. 7045–7049.
37. Inokuma S., Funaki T., Kondo S., Nishimura J. Complexing properties of two benzocrown-ether moieties arranged at a cyclobutane ring system // *Tetrahedron.* – 2004. – V. 60. – P. 2043–2050.
38. Hayashita T., Murakami A., Teremae N. Potassium Ion Selective Signaling Based on Intramolecular Dimer Formation of Biscrown Ether Azochromophore – Chemosensor Exhibiting Forceps Function – // *Chem. Lett.* – 2004. – V. 33. – P. 568–569.
39. Kremer C., Lutzen A., Artificial Allosteric Receptors // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 6162–6196.
40. Rebek J. Jr., Marshall L. Allosteric effects: an on-off switch // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 6668–6670.
41. Rebek J. Jr., Costello T., Marshall L., Wattley R., Gadwood R.C., Onan K. Allosteric effects in organic chemistry: binding cooperativity in a model for subunit interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 7481–7487.

42. Beer P.D. The synthesis of a novel Schiff base bis(crown ether) ligand containing recognition sites for alkali and transition metal guest cations // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1986. – P. 1678–1680.
43. Robertson A., Ikeda M., Takeuchi M., Shinkai S. Allosteric Binding of K^+ to Crown Ether Macrocycles Appended to a Lanthanum Double Decker System // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2001. – V. 74. – P. 883–888.
44. Pigge F.C., Dighe M.K., Houtman J.C.D. Mono-, Bis-, and Tris(crown ether)s Assembled around 1,3,5-Triarylbenzene Scaffolds // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – P. 2760–2767.
45. Beer P.D., Rothin A.S. A new allosteric bis crown ether ligand that displays negative binding co-operativity of the diquat dication by the complexation of a transition metal guest // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1988. – P. 52–54.
46. Beer P.D., Rothin A.S. A new allosteric bis crown ether ligand containing a 2,2'-bipyridyl fragment // *Polyhedron.* – 1988. – V. 7. – P. 137–142.
47. Rodriguez-Ubis J.C., Juanes O., Brunet E. Stereochemistry at trivalent nitrogen. IV. A steric effect on conformational interchange in trialkylhydroxylamines // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 1295–1298.
48. Brunet E., Juanes O., De La Mata M.J., Rodriguez-Ubis J.C. A Simple Polyheterotopic Molecular Receptor Derived from Bispyrazolylmethane Showing Ambivalent Allosteric Cooperation of Zinc(II) // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – No.10. – P. 1913–1922.
49. Costero A.M., Andreu C., Monrabal E., Tortajada A., Ochando L.E., Amig J.M. Allosteric Behaviour of a Bis-cyclic Crown Ether Derived from Biphenyl // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52. – P. 12499–12508.
50. Nabeshima T., Hanami T., Akine S., Saiki T. Control of Ion Binding by Cooperative Ion-Pair Recognition Using a Flexible Heterotopic Receptor // *Chem. Lett.* – 2001. – P. 560–561.
51. Oton F., Tarraga A., Velasco M.D., Molina P. A ferrocene-based heteroditopic ligand for electrochemical sensing of cations and anions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2005. – P. 1159–1161.
52. Berry N.G., Shimell T.W., Beer P.D. Heteroditopic Transition Metal Dithiocarbamate Receptors for Binding Cation-Anion Ion Pairs // *J. Supramol. Chem.* – 2002. – V. 2. – P. 89–92.
53. Webber P.R.A., Beer P.D. Ion-pair recognition by a ditopic calix[4]semitube receptor // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2003. – P. 2249–2252.

54. Evans A.J., Beer P.D. Potassium cation cooperative anion recognition by heteroditopic calix[4]arene bis(benzo-15-crown-5) receptor molecules // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2003. – P. 4451–4456.
55. Beer P.D., Stokes S.E. Potassium cations allosterically switch off the halide anion recognition properties of a new cobalticinium bis benzo crown ether receptor // *Polyhedron.* – 1995. – V. 14. – P. 2631–2635.
56. Oton F., Tarraga A., Velasco M.D., Molina P. A ferrocene-based heteroditopic ligand for electrochemical sensing of cations and anions // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 1159–1161.
57. Deng G., James T.D., Shinkai S. Allosteric Interaction of Metal Ions with Saccharides in a Crowned Diboronic Acid // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 4567–4572.
58. Ohseto F., Yamamoto H., Matsumoto H., Shinkai S. Allosteric communication between the metal-binding lower rim and the sugar-binding upper rim on a calix[4]crown platform // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36. – P. 6911–6914.
59. James T.D., Shinkai S. A diboronic acid ‘glucose cleft’ and a biscrown ether ‘metal sandwich’ are allosterically coupled // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – P. 1483–1485.
60. Rudkevich D.M., Brzozka Z., Palys M., Visser H.C., Verboom W., Reinhoudt D.N. A Difunctional Receptor for the Simultaneous Complexation of Anions and Cations; Recognition of KH_2PO_4 // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1994. – V. 33. – P. 467–468.
61. Beer P.D., Dent S.W. Potassium cation induced switch in anion selectivity exhibited by heteroditopic ruthenium(II) and rhenium(I) bipyridyl bis(benzo-15-crown-5) ion pair receptors // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 825–826.
62. Ma Y.-X., Han Y., Cao J., Chen C.-F. Complexation of a pentiptycene-derived trans-bis(crown ether) host with different terminally functionalized paraquat derivatives in solution and the solid state: a switchable complexation process controlled by potassium ions // *Org. Biomol. Chem.* – 2013. – V. 11. – P. 8183–8190.
63. Cao J., Guo J.-B., Li P.-F., Chen C.-F. Complexation between Pentiptycene Derived Bis(crown ether)s and CBPQT4⁺ Salt: Ion-Controlled Switchable Processes and Changeable Role of the CBPQT4⁺ in Host–Guest Systems // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – No. 6. – P. 1644–1652.
64. Cao J., Jiang Y., Zhao J.-M., Chen C.-F. A pentiptycene-based bis(crown ether) host: synthesis and its complexation with cyclobis(paraquat-p-phenylene) // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 1987–1989.
65. Han Y., Lu H.-Y., Zong Q.-S., Guo J.-B., Chen C.-F. Synthesis of Triptycene-Derived Macrotricyclic Host Containing Two Dibenzo-[18]-crown-6 Moieties and Its Complexation

- with Paraquat Derivatives: Li⁺-Ion-Controlled Binding and Release of the Guests in the Complexes // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – No. 5. – P. 2422–2430.
66. Zong Q.-S., Chen C.-F. Novel Triptycene-Based Cylindrical Macrotricyclic Host: Synthesis and Complexation with Paraquat Derivatives // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8. – P. 211–214.
 67. Zhao J.-M., Zong Q.-S., Han T., Xiang J.-F., Chen C.-F. Guest-Dependent Complexation of Triptycene-Based Macrotricyclic Host with Paraquat Derivatives and Secondary Ammonium Salts: A Chemically Controlled Complexation Process // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – No. 17. – P. 6800–6806.
 68. Abidi R., Asfari Z., Harrowfield J. M., Sobolev A. N., Vicens J. Calixcrown Binding to Alkali Metal Cations—Comparison of Two 1,3-Alternate Calix[4]arenebis-crown-5 Ligands // *J. Aust. J. Chem.* – 1996. – V. 49. – P. 183–188.
 69. Pulpoka B., Asfari Z., Vicens J. Synthesis of unsymmetrical calix[4]arene cryptand crown-6 in 1,3-alternate conformation // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – V. 37. – No. 35. – P. 6315–6318.
 70. Ikeda A., Shinkai S. Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 1713–1734.
 71. Zhou H., Connery K. E., Bartsch R. A., Moyer B. A., Haverlock T. J., Delmau L. H. Lipophilic, Mono-Ionizable, Calix[4]Arene-Bis(Benzocrown-6) Compounds for Solvent Extraction of Cesium From Nuclear Wastes: Synthesis And Evaluation // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 2013. – V. 31. – P. 683–696.
 72. Asfari Z., Lamare V., Dozol J. F., Vicens J. A tribenzo modified 1,3-calix[4]-bis-crown-6: A highly selective receptor for cesium // *J. Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – No. 4. – P. 691–694.
 73. Asfari Z., Thuéry P., Nierlich M., Vicens J. Unsymmetrical calix[4]-bis-crowns-6 with unequivalent crown loops // *J. Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40. – No. 3. – P. 499–502.
 74. Lee J. Y., Kim H. J., Park C. S., Sim W., Lee S. S. A Calix-bis-crown with Hard and Soft Crown Cavities: Heterobinuclear K⁺/Ag⁺ Complexation in Solid and Solution States // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 8989–8992.
 75. Lee H. G., Seo J., Choi K. S. Synthesis and Color Modulation of an Unsymmetrical Calix[4]-bis-crown Incorporating p-Nitro-azobenzene as a Chromoionophoric Mixed Receptor // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2013. – V. 34. – No. 5. – P. 1543–1546.
 76. Salorinne K., Nissinen M. Synthesis, Characterization and Complexation Properties of Tetramethoxy Resorcinarene Bis-Crown-Ethers // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8. – P. 5473–5476.

77. Salorinne K., Nissinen M., Alkali Metal Complexation Properties of Resorcinarene Bis-Crown Ethers: Effect of the Crown Ether Functionality and Preorganization on Complexation // *Tetrahedron*. – 2008. – V. 64. – P. 1798–1807.
78. Helttunen K., Moridi N., Shahgaldian P., Nissinen M. Resorcinarene bis-crown silver complexes and their application as antibacterial Langmuir–Blodgett films // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – V. 10. – P. 2019–2025.
79. Salorinne K., Nauha E., Nissinen M. Resorcinarene Bis-Thiacrowns: Prospective Host Molecules for Silver Encapsulation // *Chem. Asian J.* – 2012. – V. 7. P. 809–817.
80. Mandal A. K., Suresh M., Das A. Studies on [3]pseudorotaxane formation from a bis-azacrown derivative as host and imidazolium ion-derivatives as guest // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – P. 4811–4817.
81. Koray A.R., Ahsen V., Bekaroglu O. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – P. 932–933.
82. Kobayashi N., Nishiyama Y. A copper phthalocyanine with four crown ether voids // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – P. 1462–1463.
83. Kobayashi N., Lever A.B.P. Cation or solvent-induced supermolecular phthalocyanine formation: crown ether substituted phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 7433–7441.
84. Sielecken O.E., van Tilborg M.M., Roks M.F.M., Hendriks R., Drenth W., Nolte R.J.M. Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – P. 4261–4265.
85. Kobayashi N., Togashi M., Osa T., Ishii K., Yamauchi S., Hino H. Low Symmetrical Phthalocyanine Analogues Substituted with Three Crown Ether Voids and Their Cation-Induced Supermolecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – P. 1073–1085.
86. Sheng N., Zhang Y., Xu H., Bao M., Sun X., Jiang J. (Phthalocyaninato)copper(II) Complexes Fused with Different Numbers of 15-Crown-5 Moieties – Synthesis, Spectroscopy, Supramolecular Structures, and the Effects of Substituent Number and Molecular Symmetry // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 3268–3275.
87. Cai X., Sheng N., Zhang Y., Qi D., Jiang J. Structure and spectroscopic properties of phthalocyaninato zinc(II) complexes fused with different number of 15-crown-5 moieties // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2009. – V. 72. – P. 627–635.
88. Bissell R.A., de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Lynch P.L.M., Maguire G.E.M., McCoy C.P., Sandanayake K.R.A.S. Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors // *Topics in Current Chemistry*. – 1993. – V. 168. – P. 223–264.

89. Valeur B., Berberan-Santos M. N. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications.* // Wiley-VCH, Weinheim. – 2012. – 569 P.
90. Formica M., Fusi V., Giorgi L., Micheloni M. New fluorescent chemosensors for metal ions in solution // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. – V. 256. – P. 170–192.
91. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminescent sensors and switches in the early 21st century // *Tetrahedron.* – 2005. – V. 61. – P. 8551–8588.
92. Kondo S.-I., Takahashi T., Takiguchi Y., Unno M. Synthesis and photophysical properties of a 2,2'-bianthracene-based receptor bearing two aza-15-crown-5 ethers for naked-eye detection of barium ion // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – V. 52. – P. 453–457.
93. Kondo S., Kinjo T., Yano Y. Barium ion sensing by a 2,2'-binaphthalene derivative bearing two monoaza-15-crown-5 ethers // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – P. 3183–3186.
94. Geue J.P., Head N.J., Ward D., Lincoln S.F. Complexation of alkali metal and alkaline earth ions by anthracene based fluorophores with one and two appended monoaza coronand receptors // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 521–526.
95. Mashraqui S.H., Sundaram S., Khan T., Bhasikuttan A.C. Zn^{2+} selective luminescent 'off-on' probes derived from diaryl oxadiazole and aza-15-crown-5 // *Tetrahedron.* – 2007. – V. 63. – P. 11093–11100.
96. Mashraqui S.H., Subramanian S., Bhasikuttan A.C., Kapoor S., Sapre A.V. Novel fluoroionophores incorporating diaryl-1,3,4-oxadiazole and aza-crown ring. Potentially sensitive Mg^{2+} ion sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* – 2007. – V. 122. – P. 347–350.
97. Wu Y.X., Cao J., Deng H.Y., Feng J.X. Synthesis, complexation, and fluorescence behavior of 3,4-dimethylthieno[2,3-b]thiophene carrying two monoaza-15-crown-5 ether groups // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2011. – V. 82. – No. 1. – P. 340–344.
98. Móczár I., Peragovics Á., Baranyai P., Tóth K., Huszthy P. Synthesis and fluorescence studies of novel bis(azacrown ether) type chemosensors containing an acridinone unit // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – No. 16. – P. 2953–2960.
99. Shao M., Dogare P., Dawe L.N., Thompson D.W., Zhao Y. Biscrown-Annulated TTFAQ–Dianthracene Hybrid: Synthesis, Structure, and Metal Ion Sensing // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – P. 3050–3053.
100. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. H^+ , Na^+ and K^+ modulated lanthanide luminescent switching of Tb(III) based cyclen aromatic diaza-crown ether conjugates in water // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 2424–2425.

101. He X., Lam W.H., Zhu I., Yam V.W.-W. Design and Synthesis of Calixarene-Based Bis-alkynyl-Bridged Dinuclear AuI Isonitrile Complexes as Luminescent Ion Probes by the Modulation of Au•••Au Interactions // Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15. – P. 8842–8851.
102. Wei J., Heng-Yi Z., Yu L., The "off-on-off" and "on-off-on" Behavior of 1,5-Naphthalene-bridged Bis-(crown ether) Modulated by Potassium Ion // Acta Chimica Sinica. – 2008. – V. 66. – No. 5. – P. 531–535.
103. Jradi F.M., Al-Sayah M.H., Kaafarani B.R. Synthesis and metal-binding studies of a novel pyrene discotic // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – P. 238–242.
104. Costero A.M., Gil S., Sanchis J., Peransi S., Sanzam V., Williams J.A.G. Conformationally regulated fluorescent sensors. Study of the selectivity in Zn²⁺ versus Cd²⁺ sensing // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 6327–6334.
105. Xia W.-S., Schmehl R.H., Li C.-J., Mague J.T., Luo C.-P., Guldi D.M. Chemosensors for Lead(II) and Alkali Metal Ions Based on Self-Assembling Fluorescence Enhancement (SAFE) // J. Phys. Chem. – 2002. – V. 106. – P. 833–843.
106. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Buevich A.V., Baskin I.I., Pershina Y.V., Eliasson B., Edlund U., Alfimov M.V. Photoswitchable molecular pincers : synthesis, self-assembly into sandwich complexes and ion-selective intramolecular [2+2]-photocycloaddition of an unsaturated bis-15-crown-5 ether // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – No. 7. – P. 1323–1331.
107. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Pershina Y.V., Alfimov M.V., Barigelletti F., Flamigni L., Balzani V. Sandwich-type complexes of alkaline-earth metal cations with a bisstyryl dye containing two crown ether units // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – No. 50. – P. 11188–11193.
108. Громов С.П. Самосборка и [2+2]фотоциклоприсоединение с образованием циклобутанов ненасыщенных и макроциклических соединений // Обзорный журнал по химии. – 2011. – Т. 1. – № 1. – С. 3–28.
109. Späth A., König B. Molecular recognition of organic ammonium ions in solution using synthetic receptors // Beilstein J. Org. Chem. – 2010. – V. 6. – No. 32.
110. Zheng B., Wang F., Dong S., Huang F. Supramolecular polymers constructed by crown ether-based molecular recognition // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – P. 1621–1636.
111. Tsubaki K., Tanaka H., Furuta T., Kinoshita T., Fuji K. Recognition of the chain length of α,ω -diamines by a *meso*-ternaphthalene derivative with two crown ethers // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41. – P. 6089–6093.

112. Fuji K., Tsubaki K., Tanaka K., Hayashi N., Otsubo T., Kinoshita T. Visualization of Molecular Length of α,ω -Diamines and Temperature by a Receptor Based on Phenolphthalein and Crown Ether // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 3807–3808.
113. Kim S.K., Bang M.Y., Lee S.-H., Nakamura K., Cho S.-W., Yoon J. New Fluorescent Chemosensors for Cationic Guests: 1,8-Bis(azacrown)anthracenes // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 2002. – V. 43. – P. 71–75.
114. Rosete-Luna S., Medrano F., Bernal-Uruchurtu M. I., Godoy-Alcántar C. Crown Ether Ditopic Receptors for Ammonium Salts with High Affinity for Amino Acid Ester Salts // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2009. – V. 53. – No. 4. – P. 209–219.
115. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Efremova A.A., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Lobova N.A., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Gromov S.P. Synthesis, Structure, and Properties of Supramolecular Charge-Transfer Complexes between Bis(18-crown-6)stilbene and Ammonioalkyl Derivatives of 4,4'-Bipyridine and 2,7-Diazapyrene // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – No. 16. – P. 6768–6779.
116. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. G., Whitesell J. K., Fox M. A. Self-Organization of Highly Stable Electron Donor-Acceptor Complexes via Host-Guest Interactions // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 2020–2023.
117. Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. Ultrafast excited state dynamics of the bi- and termolecular stilbene-viologen charge-transfer complexes assembled via host-guest interactions // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 298. – P. 251–261.
118. Громов С.П., Ведерников А.И., Ушаков Е.Н., Алфимов М.В. Необычные супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы бис(краун)стильбенов и бис(краун)азобензола с аналогами виологенов // *Изв. АН Сер. хим.* – 2008. – С. 779–787.
119. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Kuz'mina L.G., Basok S.S., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. Controlled self-assembly of bis(crown)stilbenes into unusual bis-sandwich complexes: structure and stereoselective [2+2] photocycloaddition // *New J. Chem.* – 2011. – V. 35. – P. 724–737.
120. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Lobova N.A., Basok S.S., Strelenko Y.A., Alfimov M.V. Stereoselective [2+2] photocycloaddition in bispseudosandwich complexes of bis(18-crown-6) stilbene with alkanediammonium ions // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2009. – V. 58. – No. 1. – P. 108–114.

121. Folmer B.J.B., Sijbesma R.P., Versteegen R.M., Van Der Rijt J.A.J., Meijer E.W. Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthone // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 874–878.
122. Sánchez L., Rispens M.T., Hummelen J.C. A Supramolecular Array of Fullerenes by Quadruple Hydrogen Bonding // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 838–840.
123. Suzuki T., Shinkai S., Sada K. Supramolecular Crosslinked Linear Poly(Trimethylene Iminium Trifluorosulfonimide) Polymer Gels Sensitive to Light and Thermal Stimuli // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1043–1046.
124. Nair K.P., Breedveld V., Weck M. Complementary Hydrogen-Bonded Thermoreversible Polymer Networks with Tunable Properties // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – P. 3429–3438.
125. Zeng F., Han Y., Yan Z.-C., Liu C.-Y., Chen C.-F. Supramolecular polymer gel with multi stimuli responsive, self-healing and erasable properties generated by host-guest interactions // *Polymer.* – 2013. – V. 54. – P. 6929–6935.
126. Li S., Lu H.-Y., Shen Y., Chen C.-F. A Stimulus-Response and Self-Healing Supramolecular Polymer Gel Based on Host–Guest Interactions // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – V. 214. – P. 1596–1601.
127. Qi Z., Malo de Molina P., Jiang W., Wang Q., Nowosinski K., Schulz A., Gradzielski M., Schalley C. A. Systems chemistry: logic gates based on the stimuli-responsive gel–sol transition of a crown ether-functionalized bis(urea) gelator // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – P. 2073–2082.
128. Hirst A.R., Escuder B., Miravet J.F., Smith D.K. High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 8002–8018.
129. Huang F., Nagvekar D.S., Zhou X., Gibson H.W. Formation of a Linear Supramolecular Polymer by Self-Assembly of Two Homoditopic Monomers Based on the Bis(m-phenylene)-32-crown-10/Paraquat Recognition Motif // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. – P. 3561–3567.
130. Yamaguchi N., Gibson H.W. Formation of Supramolecular Polymers from Homoditopic Molecules Containing Secondary Ammonium Ions and Crown Ether Moieties // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – P. 143–147.
131. Shinkai S., Ogawa T., Kusano Y., Manabe O. Photoresponsive crown ethers. Photocontrol of metal bind complexation with thiocrown ethers // *Chem. Lett.* – 1980. – P. 283–286.
132. Shinkai S., Ogawa T., Nakaji T., Manabe O. Light-driven ion-transport mediated by a photo-responsive bis(crown ether) // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1980. – P. 375–377.

133. Shinkai S., Nakaji T., Ogawa T., Shigematsu K., Manabe O. Photoresponsive crown ethers. Part 2. Photocontrol of ion extraction and ion transport by bis(crown ethers) with a butterfly-like motion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – P. 111–115.
134. Shinkai S., Ogawa T., Nakaji T., Kusano Y., Manabe O. Photoresponsive crown ether. Part 1. Cis-trans isomerization of azobenzene as a tool to enhance conformational changes of crown ether and polymers // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V. 102. – P. 5860–5865.
135. Kitazawa S., Kimura K., Shono T. Bis(crown ether) dyes incorporating azophenol structure // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1983. – V. 56. – P. 3253–3257.
136. Shinkai S., Ogawa T., Kusano Y., Manabe O. Selective extraction of alkali metal cation by a photoresponsive bis(crown ether) // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1984. – V. 57. – P. 2144–2149.
137. Shinkai S., Ogawa T., Kusano Y., Manabe O., Kikukawa K., Goto T., Matsuda T. Photoresponsive crown ethers. 4. Influence of alkali metal cations on photoisomerization and thermal isomerization of azobis(benzocrown ether)s // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 1960–1967.
138. Shinkai S., Ogawa T., Kusano Y., Manabe O., Kikukawa K., Goto T., Matsuda T. Photoresponsive crown ethers. 4. Influence of alkali metal cations on photoisomerization and thermal isomerization of azobis(benzocrown ethers) // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* – 1981. – P. 3279–3283.
139. Lindsten G., Wannerström O., Thuin B. Stilbene bis-crown ether: synthesis, complexation and photoisomerization // *Acta Chem. Scand. Ser. B.* – 1986. – V. 40. – P. 545–553.
140. Takeshita M., Irie M. Photoresponsive Tweezers for Alkali Metal Ions. Photochromic Diarylethenes Having Two Crown Ether Moieties // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 6643–6649.
141. Takeshita M., Soong C.F., Irie M. Alkali metal ion effect on the photochromism of 1,2-bis(2,4-dimethylthien-3-yl)-perfluorocyclopentene having benzo-15-crown-5 moieties // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 7717–7720.
142. Kawai S.H. Photochromic bis(monoaza-crown ether)s. Alkali-metal cation complexing properties of novel diarylethenes // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – P. 4445–4448.
143. Alfimov M.V., Gromov S.P., Stanislavskii O.B., Ushakov E.N., Fedorova O.A. Crown-containing styryl dyes. 8. Cation-dependent concerted [2+2]-autophotocycloaddition of photochromic 15-crown-5 ether betaines // *Russ. Chem. Bull.* – 1993. – V. 42. – P. 1385–1389.
144. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Buevich A.V., Alfimov M.V. Crown-containing styryl dyes. 18. Synthesis, anion-“capped” complexes and ion-selective

- stereospecific [2+2]-autophotocycloaddition of photochromic 18-crown-6 ether // *Russ. Chem. Bull.* – 1996. – V. 45. – P. 654–661.
145. Gromov S., Fedorova O., Alfimov M. Photochromic Ionophores: Synthesis, Photoinduced Isomerization and Cycloaddition of Crown Ether Styryl Dyes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1994. – V. 246. – P. 183–186.
 146. Alfimov M.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Hester R.E., Lednev I.K., Moore J.N., Oleshko V.P., Vedernikov A.I. Synthesis and spectroscopic studies of novel photochromic benzodithiacrown ethers and their complexes. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1996. – P. 1441–1447.
 147. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Vedernikov A.I. Crown-containing styryl dyes. 23. Synthesis and complexation of cis-isomers of photochromic dithia-15(18)-crown-5(6)-ethers. // *Russ. Chem. Bull.* – 1997. – V. 46. – P. 2099–2106.
 148. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Bossmann S., Braun A., Woerner M., Sears D.F., Saltiel J. Synthesis, structure and ion selective complexation of trans and cis isomers of photochromic dithia-18-crown-6 ethers. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 4992–5000.
 149. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I., Yescheulova O.V., Gromov S.P., Alfimov M.V., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Howard J.A.K., Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Möbius D. Supramolecular assemblies of photochromic benzodithia-18-crown-6 ethers in crystals, solutions, and monolayers. // *New J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 543–553.
 150. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н., Бувич А.В., Алфимов М.В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 15. Синтез и два пути регио- и стереоспецифического катионзависимого [2+2]-автофотоциклоприсоединения бетаинов хромогенных 15-краун-5-эфиров хинолинового ряда. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1995. – С. 2225–2230.
 151. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V., Baskin I.I., Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U. Crown-containing styryl dyes: cation-induced self-assembly of multiphotochromic 15-crown-5 ethers into photoswitchable molecular devices. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1999. – № 3. – P. 601–607.
 152. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitsel J.K., Fox M.A. Novel photoswitchable receptors: synthesis and cation-induced assembly into dimeric complexes leading to stereospecific [2+2]-photocycloaddition of styryl dyes containing a 15-crown-5 ether unit. // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 6115–6125.

153. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. Diammonium cation-induced self-assembly into pseudocyclic complex leading to the stereospecific [2+2]-photocycloaddition of crown-containing bis(styryl) dye. // *Mendeleev Commun.* – 2005. – V. 15. – № 5. – P. 173–175.
154. Strehmel B., Henbest K.B., Sarker A.M., Malpert J.H., Rodgers M.A.J., Neckers D.C. Ion-induced manipulation of photochemical pathways in crown ether compounds based on fluorinated oligophenylenevinyls: the border between ultrafast photoswitches and photoproducted nanomaterials // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2001. – № 1. – P. 107–124.
155. Eaton D.F. Reference materials for fluorescence measurement // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – V. 60. – P. 1107–1114.
156. Kubin R.F., Fletcher A.N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. // *J. Luminescence.* – 1982. – V. 27. – P. 455–462.
157. Reynolds G.A., Drexhage K.H. New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers // *Optics Commun.* – 1975. – V. 13. – P. 222–225.
158. Renschler C.L., Harrah L.A. Determination of quantum yields of fluorescence by optimizing the fluorescence intensity // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55. – P. 798–800.
159. Tulyakova E.V., Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Jonusauskas G., Anisimov A.V. Spectroscopic study of mono- and bis(styryl) dyes of the pyridinium series containing azathiocrown ether residue // *J. Phys. Org. Chem.* – 2008. – V. 21. – P. 372–380.
160. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. // Учебное пособие, Москва, МГУ. – 2004.
161. Fischer E. The calculation of photostationary states in systems $A \leftrightarrow B$ when only A is known // *J. Phys. Chem.* – 1967. – V. 71. – P. 3704–3706.
162. Ю.В. Федоров, Н.Э. Шепель, Е.Ю. Черникова, О.А. Федорова, Е.Н. Гулакова, В.Г. Авакян, Г. Йонушаускас. Особенности обратимой реакции *E-Z*-фотоизомеризации комплексов краунсодержащего 4-стирилпиридина с катионами различной природы // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – №11. – С. 2336–2344.
163. Kaes C., Katz A., Hosseini M.W. Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 3553–3590.
164. Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgartner G. Helicates as Versatile Supramolecular Complexes // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97. – P. 2005–2062.
165. Karunakaran C., Thomas K.R.J., Shunmugasundaram A., Murugesan R. Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopy of a Werner-type host Co(II) complex, *trans*-

- bis(isothiocyanato)tetraakis(*trans*-4-styrylpyridine)cobalt(II) // J. Mol. Struct. – 2000. – V. 523. – P. 213-221.
166. Karunakaran C., Thomas K.R.J., Shunmugasundaram A., Murugesan R. Crystal structure and spectroscopy of a hydrogen-bridged one-dimensional Cu(II) complex containing both octahedral and square pyramidal geometries in the same unit cell // J. Chem. Crystallography. – 2000. – V. 30. – N. 5. – P. 351-357.
167. Beer P.D., Kocian O., Mortimer R.J., Ridgway C., Stradiotto N.R. Electrochemical polymerisation studies of aza-15-crown-5 vinyl-2,2'-bipyridine ruthenium(II) complexes // J. Electroanal. Chem. – 1996. – V. 408. – P. 61-66.
168. Wong W.-Y., Tsang K.-Y., Tam K.-H., Lu G.-L., Sun C. Synthesis, structures and luminescent properties of metal complexes containing 4-[2-(9-anthryl)vinyl]pyridine // J. Organomet. Chem. – 2000. – V. 601. – N. 2. – P. 237-245.
169. Knof U., von Zelewsky A. Predetermined Chirality at Metal Centers // Angew. Chem., Int. Ed. – 1999. – V. 38. – P. 302-322.
170. Belser P., Bernhard S., Jandrasics E., von Zelewsky A., De Cola L., Balzani V. Synthesis and photophysical properties of chiral, binuclear metal complexes // Coord. Chem. Rev. – 1997. – V. 159. – P. 1-8.
171. Ward M.D., White C.M., Barigelletti F., Armaroli N., Calogero G., Flamigni L. Assemblies of luminescent ruthenium(II)— and osmium(II)—polypyridyl complexes based on hydrogen bonding // Coord. Chem. Rev. – 1998. – V. 171. – P. 481-488.
172. Balzani V., Juris A., Venturi M., Campagna S., Serroni S. Luminescent and Redox-Active Polynuclear Transition Metal Complexes // Chem. Rev. – 1996. – V. 96. – N. 2. – P. 759-834.
173. Kalyanasundaram K., Grätzel M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices // Coord. Chem. Rev. – 1998. – V. 177. – P. 347-414.
174. Baxter S.M., Jones Jr. W.E., Danielson E., Worl L., Strouse G., Younathan J., Meyer T.J. Photoinduced electron and energy transfer in soluble polymers // Coord. Chem. Rev. – 1991. – V. 111. – P. 47-71.
175. Venturi M., Credi A., Balzani V. Electrochemistry of coordination compounds: an extended view // Coord. Chem. Rev. – 1999. – V. 186. – P. 233-256.
176. Андрюхина Е. Н., Машура М. М., Федорова О. А., Кузьмина Л. Г., Ховард Дж. А. К., Громов С. П. Синтез и строение краунсодержащих гетарилфенилэтиленов на основе азинов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2005. – N. 7. – С. 1-10.

177. Fedorov Y. V., Fedorova O. A., Andryukhina E. N., Gromov S. P., Alfimov M. V., Kuzmina L. G., Churakov A. V., Howard J. A. K., Aaron J.-J. Ditopic complex formation of the crown-containing 2-styrylbenzothiazole // *New J. Chem.* – 2003. – V. 27. – P. 280–288.
178. Кузьмина Л.Г., Чураков А.В., Ховард Д.А.К., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В. Супрамолекулярная архитектура краунсодержащих стироловых красителей. Часть 1. Кристаллическая и молекулярная структура ацетонитрильного сольвата моногидрата комплекса иодида калия с бензо-(15-краун-5)-эфирным стироловым красителем на основе иодида метилхинолина // *Кристаллография.* – 2003. – Т. 48. – С. 664-674.
179. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Kuzmina L.G., Feofanov A.V., Avakyan V.G., Churakov A.V., Alaverdian Yu.S., Malysheva E.V., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Eliasson B., Edlund U.G. Synthesis, structure, spectroscopic studies, and complexation of novel crown ether butadienyl dyes // *Helvetica Chim. Acta.* – 2002. – V. 85. – P. 60-66.
180. Gromov S.P., Dmitrieva S.N., Vedernikov A.I., Kuzmina L.G., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Howard J.A.K. Novel promising benzoazacrown ethers as a result of ring transformation of benzocrown ethers: synthesis, structure, and complexation with Ca^{2+} . // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – V. 16. – P. 3189-3199.
181. Horng M.L., Quitevis E.L. Excited-state dynamics of polymer-bound J-aggregates // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 12408-12415.
182. Dulmage W. J., Light W. A., Marino S. J., Salzberg C. D., Smith D. L., Staudenmayer W. J. An aggregate organic photoconductor. I. Chemical composition, preparation, physical structure, and optical properties // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – P. 5543-5554.
183. Wang M., Silva G.L., Armitage B.A. DNA-Templated Formation of a Helical Cyanine Dye J-Aggregate // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 9977-9986.
184. Wang Y. Efficient second-harmonic generation from low-dimensional dye aggregates in thin polymer film // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – V. 126. – P. 209-214.
185. Carpenter M.A., Willand C.S., Penner T.L., Williams D.J., Mukamel S. Aggregation in hemicyanine dye Langmuir-Blodgett films: ultraviolet-visible absorption and second harmonic generation studies // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 2801-2804.
186. Ferreira L.F.V., Freixo M.R., Garcia A.R., Wilkinson F. Photochemistry on surfaces: fluorescence emission quantum yield evaluation of dyes adsorbed on microcrystalline cellulose // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 15-22.
187. Wilkinson F., Worrall D.R., Ferreira L.F.V. Photochemistry on surfaces: Fluorescence emission of monomers and dimers and triplet state absorption of acridine orange adsorbed on microcrystalline cellulose // *Spectrochim. Acta.* – 1992. – V. 48A. – No 2. – P. 135-145.

188. Koti A.S.R., Periasamy N. Self-Assembly of Template-Directed J-Aggregates of Porphyrin // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 369-371.
189. Mchedlov-Petrosyan N.O., Shapovalov S.A., Koval V.L., Shakhverdov T.A., Bochkaryov Y.A. The surfactant-induced J- and H-aggregates formation in aqueous pseudoisocyanine solutions // *Dyes Pigm.* – 1992. – V. 19. – P. 33-40.
190. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. Photoprocesses in dimers of thiocarbocyanines // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 1455-1460.
191. Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H. Photoprocesses of thiamonomethinecyanine monomers and dimers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 44-49.
192. Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В., “Краунсодержащие стироловые красители. Спектральные эффекты и исследование комплексообразования хромогенного 15-краун-5-эфира методами ЯМР ^1H и УФ-спектроскопии.” // *ДАН.* - 1995. - Т. 341. - № 2. - С. 219-223.
193. Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Shepel N.E., Mashura M.M., Gromov S.P., Kuzmina L.G., Churakov A.V., Howard J.A.K., Marmois E., Oberlé J., Jonusauskas G., Alfimov M.V. Supramolecular assemblies of crown-containing 4-styrylpyridine in the presence of metal cations // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18. – P. 1032-1041.
194. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta.* – 1996. – V. 43. – P. 1739-1753.
195. Würthner F., Yao S., Debaerdemaeker T., Wortmann R. Dimerization of Merocyanine Dyes. Structural and Energetic Characterization of Dipolar Dye Aggregates and Implications for Nonlinear Optical Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 9431-9447.
196. Rabinowitch E., Epstein L.F. Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V. 63. – P. 69-78.
197. Förster T., König E. Absorption spectra and fluorescence characteristics of concentrated solutions of organic coloring materials // *Z. Elektrochem.* – 1957. – V. 61. – P. 344-348.
198. Bergmann K., O'Konski C.T. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite // *J. Phys. Chem.* – 1963. – V. 67. – P. 2169-2177.
199. West W., Pearce S. The Dimeric State of Cyanine Dyes // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – P. 1894-1903.
200. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. The exciton model in molecular spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – V. 11. – P. 371-392.
201. Förster T. Energiewanderung und Fluoreszenz // *Naturwissenschaften.* – 1946. – V. 33. – P. 166-175.

202. Rösch U., Yao S., Wortmann R., Würthner F. Fluorescent H-Aggregates of Merocyanine Dyes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 7026-7030.
203. Van Der Auweraer M., Biesmans G., De Schryver F.-C. On the photophysical properties of aggregates of 3-(2-phenyl)-indolocarboxyanines // *Chem. Phys.* – 1988. – V. 119. – P. 355-375.
204. Van Der Auweraer M., Verschuere B., De Schryver F.-C. Absorption and fluorescence properties of Rhodamine B derivatives forming Langmuir-Blodgett films // *Langmuir.* – 1988. – V. 4. – P. 583-588.
205. Вебер Э., Фёгтле Ф., Хильгенфельд Р. Химия комплексов гость—хозяин. Синтез, структуры и применения // под ред. Ф. Фёгтле, Э. Вебера, Мир, Москва. – 1988. – С. 31.
206. Fournet A., Mahieux R., M. Fakhfakh A., Franck X., Hocquemiller R., Figadère B. Substituted quinolines induce inhibition of proliferation of HTLV-1 infected cells // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2003. – V. 13. – P. 891-894.
207. Lee J. W., Jung M., Rosania G. R., Chang Y. T. Development of novel cell-permeable DNA sensitive dyes using combinatorial synthesis and cell-based screening // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1852-1853.
208. Wang S.-L., Ho T.-I. Substituent effects on intramolecular charge-transfer behaviour of styrylheterocycles // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2000. – V. 135. – P. 119-126.
209. S.-Li Wang, T.-I. Ho. Protonation dependent electron transfer in 2-styrylquinolines // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 268. – P. 434-438.
210. Wang S.-L., Lee T.-C., Ho T.-I. Excited state proton transfer and steric effect on the hydrogen bonding interaction of the styrylquinoline system // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2002. – V. 151. – P. 21-26.
211. Maury O., Guegan J.-P., Renouard T., Hilton A., Dupau P., Sandos N., Toupet L., Le Bozec H. Design and synthesis of 4,4'- π -conjugated[2,2']-bipyridines: a versatile class of tunable chromophores and fluorophores // *New J. Chem.* – 2001. – V. 25. – P. 1553-1566.
212. Zhu Q.-Yu., Lin Yu, Lu W., Zhang Y., Bian G.-O., Nin G.-Y., J Dai. Effects of Protonation and Metal Coordination on Intramolecular Charge Transfer of Tetrathiafulvalene Compound // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 10065-10070.
213. Kolthoff I. M., Chantooni Jr. M.K. Intramolecular hydrogen bonding in monoanions of o-phthalic acid and the homologous oxalic acid series in acetonitrile // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – P. 1376-1381.

214. Izatt R. M., Pawlak K., Bradshaw J. S., Bruening R. L. Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – P. 1721-2085.
215. Fedorov Y. V., Fedorova O., Shepel N., Alfimov M., Turek A. M., Saltiel J. Synthesis and Multitopic Complex Formation of a Photochromic Bis(crown ether) Based on Benzobis(thiazole) // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 8653-8660.
216. Gromov S. P., Vedernikov A. I., Ushakov E. N., Kuzmina L. G., Feofanov A. V., Avakyan V. G., Churakov A. V., Alaverdyan Yu. S., Malysheva E. Y., Alfimov M. V., Howard J. A. K., Eliasson B., Edlund U. G. Synthesis, Structure, Spectroscopic Studies, and Complexation of Novel Crown Ether Butadienyl Dyes // *Helv. Chim. Acta.* – 2002. – V. 85. – P. 60-81.
217. Hojo M., Imai Y. Interaction between Amines and Carboxylic Acids in Acetonitrile by the Anodic Wave in Polarography // *Anal. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 509-513.
218. Shinkai S., Ikeda M., Sugasaki A., Takeuchi M. Positive Allosteric Systems Designed on Dynamic Supramolecular Scaffolds: Toward Switching and Amplification of Guest Affinity and Selectivity // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – P. 494-503.
219. Marconi G., Bartocci G., Mazzucato U., Spalletti A., Abbate F., Angeloni L., Castellucci E. Role of internal conversion on the excited state properties of trans-styrylpyridines // *Chem. Phys.* – 1995. – V. 196. – P. 383-393.
220. Marri E., Pannacci D., Galiazzo G., Mazzucato U., Spalletti A. Effect of the Nitrogen Heteroatom on the Excited State Properties of 1,4-Distyrylbenzene // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 11231-11238.
221. Giglio L., Mazzucato U., Musumarra G., Spalletti A. Photophysics and photochemistry of 2,6-distyrylpyridine and some heteroanalogues // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 4005-4012.
222. Федоров Ю. В., Шепель Н. Э., Черникова Е. Ю., Федорова О. А., Гулакова Е. Н., Авакян В. Г., Йонушаускас Г. Особенности обратимой реакции E-Z-фотоизомеризации комплексов краунсодержащего 4-стирилпиридина с катионами различной природы // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – С. 2337-2345.
223. Федоров Л. А., Ермаков А. Н. ЯМР анализ в неорганической химии. – Наука, Москва. – 1989. – 245 С.
224. Green A. G., Perkin A. G. Polythiosulphonic acids of p-diamines // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1903. – V. 83. – P. 1201-1212.
225. Золотов Ю.А. Некоторые аспекты истории аналитической химии // *Вестн. Моск. Университета, Сер. 2., Химия.* – 2002. – Т. 43. – №2. – С. 116-118.

226. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Шепель Н.Э., Громов С.П., Алфимов М.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж., Салтиел Дж. Синтез, комплексообразование и фотохимия бис(краун-эфира) на основе бензобистиазола // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 9. – С. 2056-2065.
227. Desiraju G.R. Designer crystals: intermolecular interactions, network structures and supramolecular synthons // Chem. Comm. – 1997. – V. 16. – P. 1475-1482.
228. Janiak C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2000. – V. 21. – P. 3885-3896.
229. Müller-Dethlefs K., Hobza P. Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – N. 1. – P. 143-167.
230. Киприанов А. И. // Цвет и строение цианиновых красителей, избранные труды. – Киев, Наукова Думка. – 1979. – С. 303-327.
231. Киприанов А. И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1283-1308.
232. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. // Краткий справочник химика. – Наукова Думка, Киев. – 1974. – С. 24-25.
233. Педерсен К.Д., Френсдорф Х.К. Макроциклические полиэфиры и их комплексы // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – № 3. – С. 492-510.
234. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Громов С.П., Бобровский М.Б., Андрюхина Е.Н., Алфимов М.В. Моделирование оптического отклика на комплексообразование краунсодержащих 2 - стирилбензотиазолов с щелочно-земельными металлами // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – С. 727-733.
235. Громов С. П., Фомина М. В., Ушаков Е. Н., Леднев И. К., Алфимов М. В. Синтез, фотоизомеризация и комплексообразование краунсодержащих стироловых красителей // Докл. АН СССР. - 1990. – Т. 314. - С. 1135-1138.
236. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Andryukhina E.N., Gromov S.P., Alfimov M.V. Cation-dependent photochromic properties of novel ditopic receptors. // Pure Appl. Chem. – 2003. – V. 75. – N. 8. – P. 1077-1084.
237. Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Yescheulova O.V., Alfimov M.V., Woerner M., Bossmann S., Braun A., Saltiel J. Thiacrown Ether Substituted Styryl Dyes: Synthesis, Complex Formation and Multiphotochromic Properties //J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 6213-6222.
238. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. Novel Photoswitchable Receptors: Synthesis and Cation-Induced Self-Assembly into Dimeric Complexes Leading

- to Stereospecific [2+2]-Photocycloaddition of Styryl Dyes Containing a 15-Crown-5 Ether Unit // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – N. 16. – P. 6115-6125.
239. Chelucci G., Thummel R.P. Chiral 2,2'-Bipyridines, 1,10-Phenanthrolines, and 2,2':6',2''-Terpyridines: Syntheses and Applications in Asymmetric Homogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – P. 3129-3170.
 240. Malkov A. V., Kocovsky P. Chiral N-Oxides in Asymmetric Catalysis // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – No 1. – P. 29-36.
 241. Lehn J.-M. // *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH: Weinheim, 1995. – 271 P.
 242. Schubert U.S., Eschbaumer C. Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 2892-2926.
 243. Pomeranc D., Heitz V., Chambrom J.-C., Sauvage J.-P. Octahedral Fe(II) and Ru(II) Complexes Based on a New Bis 1,10-Phenanthroline Ligand That Imposes a Well Defined Axis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 12215-12221.
 244. Keefe M.H., Benkstein K.D., Hupp J.T. Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: a review of recent developments // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 205. – P. 201-228.
 245. Pietraszkiewicz M., Karpiuk J., Pietraszkiewicz O. Luminescent lanthanide complexes with macrocyclic N-oxides // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 1998. – V. 54. – P. 2229-2236.
 246. Balzani V., Ceroni P., A. Juris., Venturi M., Compagna S., Puntoriero F., Serroni S. Dendrimers based on photoactive metal complexes. Recent advances // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219. – P. 545-572.
 247. Beer P. D., Szemes F., Passaniti P., Maestri M. Luminescent Ruthenium(II) Bipyridine–Calix[4]arene Complexes as Receptors for Lanthanide Cations // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 3965-3975.
 248. H. D. Batey, A. C. Whitwood, A.-K. Duhme-Klair. Synthesis, Characterization, Solid-State Structures, and Spectroscopic Properties of Two Catechol-Based Luminescent Chemosensors for Biologically Relevant Oxometalates // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 6516-6528.
 249. F. Cheng, N. Tang, X. Yue. A new family of Ru(II) polypyridyl complexes containing open-chain crown ether for Mg^{2+} and Ca^{2+} probing // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2009. – V. 71. – P. 1944-1951.

250. Tzeng B.-C., Huang Y.-C., Lee G.-H. Self-assembly of Pd(II) and Pt(II) complexes with 2,2'-bipyridine-3,3'-16-crown-4 containing porous channels through anion $\cdots\pi$ interactions // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 557-560.
251. Buhleier E., Vogtle F. Ligandstruktur und Komplexierung, IX. Überbrückte Phenanthroline und Bipyridine // *Liebigs Ann. Chem.* – 1977. – P. 1080-1086.
252. Lawecka J., Olender E., Piszcz P., Rykowski A. Sequential homo-coupling Diels–Alder/retro Diels–Alder reaction of 5,5'-bi-1,2,4-triazine-containing thiamacrocycles as a new route to thiacycrown ethers incorporating a 2,2'-bipyridine subunit // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – P. 723-726.
253. Lee C.-S., Teng P.-F., Wong W.-L., Kwong H.-L., A. S. C. Chan. New C₂-symmetric 2,2'-bipyridine crown macrocycles for enantioselective recognition of amino acid derivatives // *Tetrahedron.* – 2005. – V. 61. – P. 7924-7930.
254. Dhenaut C., Ledoux I., Samuel I.D.W., Zyss J., Bourgault M., Le Bozec H. Chiral metal complexes with large octupolar optical nonlinearities // *Nature.* – 1995. – V. 374. – P. 339-342.
255. Le Bozec H., Renouard T., Bourgault M., Dhenaut C., Brasselet S., Ledoux I., Zyss J. Molecular engineering of octupolar tris(bipyridyl) metal complexes // *Synth. Met.* – 2001. – V. 124. – P. 185-189.
256. Shepel N.E., Fedorova O.A., Gulakova E.N., Jonusauskas G., Fedorov Yu.V. Complex Formation and Photochemical Properties of the Crown-Containing Mono- and Bis(styryl)bipyridine Derivatives with Transition Metal Cations // *Macroheterocycles.* – 2010. – V. 3. – P. 201-209.
257. Renouard T., Le Bozec H., Ledoux I., Zyss J. Tetrahedral bipyridyl copper(I) complexes: a new class of non-dipolar chromophore for nonlinear optics // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 871-872.
258. Tulyakova E., Delbaere S., Fedorov Yu., Jonusauskas G., Moiseeva A., Fedorova O. Multimodal metal cation sensing with bis(macrocyclic) dye // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 10752-10762.
259. Atilgan S., Kutuk I., Ozdemir T. A near IR di-styryl BODIPY-based ratiometric fluorescent chemosensor for Hg(II) // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V. 51. – P. 892-894.
260. Bozdemir O. A., Guliyev R., Buyukcakil O., Selcuk S., Kolenen S., Gulseren G., Nalbantoglu T., Boyaci H., Akkaya E. U. Selective manipulation of ICT and PET processes in styryl-bodipy derivatives: applications in molecular logic and fluorescence sensing of metal ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 8029-8036.

261. Киприанов А.И. // Цвет и строение цианиновых красителей – Наук. Думка, Киев. – 1979. – 666 С.
262. Wang H., Helgeson R., Ma B., Wudl F. Synthesis and Optical Properties of Cross-Conjugated Bis(dimethylaminophenyl)pyridylvinylene Derivatives // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – P. 5862-5867.
263. Gampp H., Maeder M., Meyer C.J., Zuberbuhler A.D. Calculation of equilibrium constants from multiwavelength spectroscopic data—II 32, 95.: Specfit: two user-friendly programs in basic and standard fortran 77 // Talanta. – 1985. – V. 32. – P. 257-264.
264. Bricks J., Slominskii J., Kudinova M., Tolmachev A., Rurack K., Resch-Genger U., Rettig W. Syntheses and photophysical properties of a series of cation-sensitive polymethine and styryl dyes // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2000. – V. 132. – P. 193-208.
265. Druzhinin S. I., Rusalov M. V., Uzhinov B. M., Alfimov M. V., Gromov S. P., Fedorova O. A. Excited state relaxation processes of crowned styryl dyes and their metal complexes. // Proc. Indian Acad. Sci. – 1995. – V. 107. – P. 721-727.
266. Громов С. П., Голосов А. А., Федорова О. А., Левин Д. Э., Алфимов М. В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 13. Природа гетероциклического остатка, комплексообразование и электронные спектры транс- и цис-изомеров фотохромных 15-краун-5-эфиров // Изв. АН. Сер. хим. – 1995. – С. 129-135.
267. Strehmel B., Rettig W. Photophysical properties of fluorescence probes I: dialkylamino stilbazolium dyes // J. Biomedical Opt. – 1996. – V. 1. – P. 98-109.
268. Strehmel B., Seifert H., Rettig W. Photophysical Properties of Fluorescence Probes II: A Model of Multiple Fluorescence for Stilbazolium Dyes Studied by Global Analysis and Quantum Chemical Calculations // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P.2232-2243.
269. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. 4-Styrylquinolines: synthesis and study of [2+2]-photocycloaddition reactions in thin films and single crystals // New J. Chem. – 2007. – V. 31. – P. 980–994.
270. Marcotte N., Fery-Forgues S., Lavabre D., Marguet S., Pivovarenko V. G. Spectroscopic Study of a Symmetrical Bis-crown Fluoroionophore of the Diphenylpentadienone Series // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 3163-3170.
271. Kawai S.H. Photochromic bis(monoaza-crown ether)s. Alkali-metal cation complexing properties of novel diarylethenes // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39. – P. 4445-4448.
272. Padilla-Tosta M.E., Lloris J.M., Martinez-Manez R., Marcos M.D., Miranda M.A., Pardo T., F Sancenon., Soto J. Fluorescent Chemosensors for Heavy Metal Ions Based on

- Bis(terpyridyl) Ruthenium(II) Complexes Containing Aza-Oxa and Polyaza Macrocycles // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – P. 1475-1482.
273. Das S., Thomas K.G., Thomas K.J., George M.V., Bedja I., Kamat P.V. Crown ether derivatives of squaraine: new near-infrared-absorbing, redox-active fluoroionophores for alkali metal recognition // Anal. Proc. – 1995. – V. 32. – P. 213-215.
 274. Kim S.-H., Han S.-K., Park S.-H., Yoon C.-M., Keum S.-R. Novel fluorescent chemosensor for Li^+ based on a squarylium dye carrying a monoazacrown moiety // Dyes Pigm. – 1999. – V. 43. – P. 21-25.
 275. Doroshenko A.O., Grigorovich A.V., Posokhov E.A., Pivovarenko V.G., Demchenko A.P., Sheiko A.D. Complex formation between azacrown derivatives of dibenzylidenecyclopentanone and alkali-earth metal ions // Russ. Chem. Bull. – 2001. – V. 50. – P. 404-412.
 276. Marcotte N., Fery-Forgues S. Spectrophotometric evidence for the existence of rotamers in solutions of some ketocyanine dyes // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2000. – V. 130. – P. 133-138.
 277. А.И. Киприанов. // Цвет и строение цианиновых красителей. – Киев, Наукова Думка. – 1979. – С. 392-397.
 278. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два сопряженных хромофора // Укр. хим. журн. – 1969. – Т. 35. – № 6. – С. 608-615.
 279. Wang H., Helgeson R., Ma B., Wudl F. Synthesis and Optical Properties of Cross-Conjugated Bis(dimethylaminophenyl)pyridylvinylene Derivatives // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – P. 5862-5867.
 280. Cao X., Tolbert R.W., McHale J.L., Edwards W.D. Theoretical Study of Solvent Effects on the Intramolecular Charge Transfer of a Hemicyanine Dye // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102. – N. 17. – P. 2739-2748.
 281. Alfimov M.V., Churakov A.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Hester R.E., Howard J.A., Kuz'mina L. G., Lednev I. K. Structure and ion-complexing properties of an aza-15-crown-5 ether dye: synthesis, crystallography, NMR spectroscopy, spectrophotometry and potentiometry // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1997. – V. 11. – P. 2249-2256.
 282. Rurack K., Bricks J.L., Reck G., Radeaglia R., Resch-Genger U. Substituted 1,5-diphenyl-3-benzothiazol-2-yl-2-pyrazolines: synthesis, X-ray structure, photophysics, and cation complexation properties // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 3087-3109.

283. Grochala W., Jagielska A., Wozaniak C., Wieeckowska A., Bilewicz R., Korybut-Daszkiewicz B., Bukowska J., Piela L. Neutral Ni(II) and Cu(II) complexes of tetraazatetraenemacrocyles // *J. Phys. Org. Chem.* – 2001. – V. 14. - P. 63–73.
284. Jones T. E., Rorabacher D. B., Ochrymowycz L. A. Simple models for «blue» copper proteins. The copper-thiaether complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. –P. 7485–7486.
285. Amundsen A. R., Whelan J., Bosnich B. Biological analogues. On the nature of the binding sites of copper-containing proteins // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. - V. 99. – P. 6730–6739.
286. Лившиц В.А., Пронин А.М., Самошин В.В., Громов С.П., Алфимов М.В. ЭПР спектроскопия комплексов меди (II) с азот- и серосодержащими краун-эфирами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1994. - № 11. – С. 1938–1947.
287. Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Mashura M.M., Gromov S.P. Facile synthesis of the novel styrene ligands containing 15-crown-5-ether moiety // *Arkivoc.* - 2005. – V. XV. - P. 12-24.
288. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. Краунсодержащие стироловые красители, Сообщение 19. Комплексообразование и катион-индуцированная агрегация хромогенных аза-15-краун-5-эфиров // *Изв. РАН. Сер. хим.* - 1997. – С. 484-491.
289. Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. - V. 205. – P. 3-40.
290. Mathevet R., Jonusauskas G., Rulliere C. Picosecond transient absorption as monitor of the stepwise cation-macrocycle decoordination in the excited singlet state of 4-(N-monoaza-15-crown-5)-4'-cyanostilbe // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. - P. 15709-15713.
291. Rurack K., Szczepan M., Spies M., Resch-Genger U., Rettig W. Correlation between complex stability and charge distribution in the ground state for Ca(II) and Na(I) complexes of charge transfer chromo- and fluoroionophores // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 320. – P. 87-94.
292. V.B. Kovalska, D.V. Kryvorotenko, A.O. Balanda, M.Yu. Losytsky, V.P. Tokar, S.M. Yarmoluk. Fluorescent homodimer styrylcyanines: synthesis and spectral-luminescent studies in nucleic acids and protein complexes // *Dyes and Pigm.* – 2005. – V. 67. – P. 47–54.
293. Jędrzejewska B., Kabatc J., Pączkowski J. Dichromophoric hemicyanine dyes. Synthesis and spectroscopic investigation // *Dyes Pigm.* – 2007. – V. 74. – P. 262–268.
294. Jędrzejewska B., Kabatc J., Ośmiałowski B., Pączkowski J. Bischromophoric styrylpyridinium dyes: Spectroscopic properties of 1,3-bis-[4-(p-N,N-

- dialkylaminostyryl)pyridinyl]propane dibromides // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2007. – V. 67. – P. 306–315.
295. Kovalska V.B., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O., Losytsky M.Y., Tokar V.P., Yarmoluk S.M. Fluorescent homodimer styrylcyanines: synthesis and spectral-luminescent studies in nucleic acids and protein complexes // *Dyes Pigm.* – 2005. – V. 67. – P. 47-54.
 296. Jędrzejewska B., Kabatc J., Pączkowski J. Dichromophoric hemicyanine dyes. Synthesis and spectroscopic investigation // *Dyes Pigm.* – 2007. – V. 74. – P. 262-268.
 297. Jędrzejewska B., Kabatc J., Ośmiałowski B., Pączkowski J. Bischromophoric styryl-pyridinium dyes. Spectroscopic properties of 1,3-bis-[4-(p-N,N-dialkylaminostyryl)pyridinyl]propane dibromides // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – V. 67. – P. 306-315.
 298. Aragoni M.C., Arca M., Bencini A., Blake A.J., Caltagirone C., Decortes A., Demartin F., Devillanova F.A., Faggi E., Dolci L.S., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Prodi L., Wilson C., Valtancoli B., Zaccheroni N. Coordination chemistry of N-aminopropyl pendant arm derivatives of mixed N/S-, and N/S/O-donor macrocycles, and construction of selective fluorimetric chemosensors for heavy metal ions // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 2994-3004.
 299. Westerby B.C., Juntunen K.L., Leggett G.H., Pett V.B., Koenigbauer M.J., Purgett M.D., Taschner M.J., Ochrymowycz L.A., Rorabacher D.B. Macrocyclic polyamino polythiaether ligands with N_xS_{4-x} and N_xS_{5-x} donor sets: protonation constants, stability constants, and kinetics of complex formation with the aquocopper (II) ion // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 2109-2120.
 300. Jones T.E., Rorabacher D.B., Ochrymowycz L.A. Simple models for "blue" copper proteins. The copper-thiaether complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97. – P. 7485-7486.
 301. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 121. – P. 77-110.
 302. Tulyakova E.V., Vermeersch G., Gulakova E.N., Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Micheau J.-C., Delbaere S. Metal ions drive thermodynamics and photochemistry of the bis(styryl) macrocyclic tweezer // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 5661- 5671.
 303. Hunter C. A., Anderson H. L. What is cooperativity? // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 7488-7499.
 304. Shida T., Nosaka Y., Kato T. Electronic absorption spectra of some cation radicals as compared with ultraviolet photoelectron spectra // *J. Phys. Chem.* – 1978. – Vol. 82. – P. 695-698.
 305. O'Neill P., Steenken S., Schulte-Frohlinde D. Formation of radical cations of methoxylated benzenes by reaction with hydroxyl radicals, thallium(2+), silver(2+), and peroxysulfate

- (SO₄.-) in aqueous solution. Optical and conductometric pulse radiolysis and in situ radiolysis electron spin resonance study // *J. Phys. Chem.* – 1975. – Vol. 79. – P. 2773-2779.
306. Marmois E. Etude photophysique de nouveaux systemes moleculaires fonctionnels bases sur les styrylpyridines // *These. L'Universite Bordeaux 1.* – 2008. – 198 P.
 307. Behera G.B., Behera P.K., Mishra B.K. Cyanine dyes: self-aggregation and behavior in surfactants. A review // *J. Surface Sci. Technol.* – 2007. – V. 23. – P. 1-31.
 308. Rekharsky M.V., Inoue Y. Synthetic Cyclic Oligosaccharides // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1875-1918.
 309. Szejtli L., *Cyclodextrin Technology* // Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. – 1988. – 450 P.
 310. Frömring K.H., Szejtli J.: in Davies J.E.D. ed., *Topics in Inclusion Science: Cyclodextrins in Pharmacy* // Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. – 1994. – 224 P.
 311. Durán-Merás I., De La Peña A.M., Salinas F., Cáceres I.R. Spectrofluorimetric determination of nalidixic acid based on host–guest complexation with γ -cyclodextrin // *Analyst.* – 1994. – V. 119. – P. 1215-1219.
 312. Maafi M., Lion C., Aaron J.J. Effect of the Formation of Inclusion Complexes With β -Cyclodextrin on the Photoisomerization and Fluorescence Properties of Aromatic Norbornadiene Derivatives // *J. Inclus. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* – 1998. – V. 30. – P. 227-241.
 313. Coly A., Aaron J.J. Cyclodextrin-enhanced fluorescence and photochemically-induced fluorescence determination of five aromatic pesticides in water // *Anal. Chim. Acta* – 1998. – V. 360. – P. 129-141.
 314. Maafi M., Mahedero M.C., Aaron J.J. Fluorimetric properties of a 2-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin: 9-methyl-benzo[a]phenothiazine inclusion complex in aqueous media. Analytical usefulness // *Talanta* – 1997. – V. 44. – P. 2193-2199.
 315. Velasco J., Guardado P., Carmona C., Muñoz M.A., Balón M. Non-linear phenomena in electrochemical systems // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – P. 1469-1478.
 316. Escandar G.M. Spectrofluorimetric determination of piroxicam in the presence and absence of β -cyclodextrin // *Analyst* – 1999. – V. 124. – P. 587-591.
 317. Arancibia J.A., Escandar G.M. Complexation study of diclofenac with β -cyclodextrin and spectrofluorimetric determination // *Analyst.* – 1999. – V. 124. – P. 1833-1838.
 318. Gaye Seye M.D., Prot C., Adenier A., Aaron J.J., Motohashi N. Spectroscopic, photophysical and thermodynamic studies of inclusion complexes of β -cyclodextrin and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin with 10-methylbenzophenothiazine // *New J. Chem.* – 2001. – V. 25. – P. 1290-1296.

319. Nelissen H.F.M., Schut A.F.J., Venema F., Feiters M.C., Nolte R.J.M. Switch-on luminescence detection of steroids by tris(bipyridyl)ruthenium(II) complexes containing multiple cyclodextrin binding sites // Chem. Commun. – 2000. – P. 577-578.
320. Field M.J., May B.L., Clements P., Tsanaktisidis J., Easton C.J., Lincoln S.F. Intramolecular complexation in modified β -cyclodextrins: a preparative, nuclear magnetic resonance and pH titration study // J. Chem. Soc. - Perkin Trans. – 2000. – P. 1251–1258.
321. Narita M., Itoh J., Kikuchi T., Hamada F. A High Sensitivity Fluorescent Chemo-sensory System Based on β -Cyclodextrin Dimer Modified with Dansyl Moieties. // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 2002. – V. 42. – P. 107–114.
322. Pak C., Marriott P.J., Carpenter P.D., Amiet R.G. Enantiomeric separation of propranolol and selected metabolites by using capillary electrophoresis with hydroxypropyl- β -cyclodextrin as chiral selector. // Journal of Chromatography A. – 1998. – V. 793. – P. 357-364.
323. Koodanjeri S., Ramamurthy V. Cyclodextrin mediated enantio and diastereoselective geometric photoisomerization of diphenylcyclopropane and its derivatives. // Tetrahedron Letters. – 2002. – V. 43 – P. 9229-9232.
324. Koodanjeri S., Ramamurthy V. Cyclodextrin mediated solvent-free enantioselective photocyclization of *N*-alkyl pyridines. // Tetrahedron Letters. – 2002. – V. 43 – P. 9335-9339.
325. Massot O., Mir M., Parella T., Bourdelande J.L., Marquet J. Selective photoreduction of nitrophenyl ethers by amines in ternary β -cyclodextrin complexes. A spectroscopic and mechanistic study. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4. – P. 216-223.
326. Monti S., Sortino S., De Guidi G., Marconi G. Supramolecular photochemistry of 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid (Ketoprofen). A study in the β -cyclodextrin cavity. // New J. Chem. – 1998. – P. 599-604.
327. Takeshita M., Yamada M., Kato N., Irie M. Photochromism of dithienylethene-bis(trimethylammonium) iodide in cyclodextrin cavities. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 2000. – V. 2. – P. 619-622.
328. Takeshita M., Kato N., Kawauchi S., Imase T., Watanabe J., Irie M. Photochromism of Dithienylethenes Included in Cyclodextrins. // J. Org. Chem. – 1998. – V.63. – P. 9306-9313.
329. Banu H.S., Lalitha A., Pitchumani K., Srinivasan C. Modification of photochemical reactivity of trans-2-styrylpyridine: effect of cyclodextrin complexation. // Chem. Commun. – 1999. – P. 607–608.

330. Kaliappan R., Maddipatla S.N, Kaanumalle L.S., Ramamurthy V. Crystal engineering principles applied to solution photochemistry: controlling the photodimerization of stilbazolium salts within γ -cyclodextrin and cucurbit[8]uril in water. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – P. 737–740.
331. Ma X., Cao J., Wang Q., Tian H. Photocontrolled reversible room temperature phosphorescence (RTP) encoding β -cyclodextrin pseudorotaxane. // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 3559–3561.
332. Maafi M., Aaron J.J., Mahedero M.C., Salinas F. Evidence for the Formation of a Benzo[a]phenothiazine/2-Hydroxypropyl-beta-Cyclodextrin Inclusion Complex Using a Fluorescence Method // *Appl. Spectrosc.* – 1998. – V. 52. – P. 91-95.
333. Zhao Y.-L., Bentez D., Yoon I., Stoddart J. F. Inclusion Behavior of β -Cyclodextrin with bipyridine molecules: factors governing host-guest inclusion geometries. // *Chem. Asian J.* – 2009. – 4. – P. 446 – 456.
334. Shi J., Guo D.-S., Ding F., Liu Y. Unique regioselective binding of permethylated β -cyclodextrin with azobenzene derivatives. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – P. 923–931.
335. Freeman W. A., Mock W. L., Shih N.-Y. Cucurbituril // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103, P. 7367–7368.
336. Kim J., Jung I.-S., Kim S.-Y., Lee E., Kang J.-K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New cucurbituril homologues: syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[n]uril (n= 5, 7, and 8) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 540–541.
337. Day A. I., Blanch R. J., Arnold A. P., Lorenzo S., Lewis G. R., Dance I. A Cucurbituril-Based Gyroscane: A New Supramolecular Form // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 275–277.
338. Liu S., Zavalij P.Y., Isaacs L. Cucurbit[10]uril // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 16798–16799.
339. Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. Controlling factors in the synthesis of cucurbituril and its homologues // *J. Org. Chem.* – 2001. – V.66. – P. 8094–8100.
340. Mock W.L., Shih N.-Y. Structure and selectivity in host-guest complexes of cucurbituril // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 4440–4446.
341. Rekharsky M. V., Mori T., Yang C., Ko Y.H., Selvapalam N., Kim H., Sobransingh D., Kaifer A.E., Liu S., Isaacs L., Chen W., Moghaddam S., Gilson M. K., Kim K., Inoue Y. A synthetic host-guest system achieves avidin-biotin affinity by overcoming enthalpy–entropy compensation // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2007. – V. 104. – P. 20737–20742.

342. Liu S., Ruspic C., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Zavalij P. Y., Isaacs L. The CB[n] Family: Prime Components for Self-Sorting Systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 15959–15967.
343. Lee J. W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. Cucurbituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry // *Acc. Chem. Res.* – 2003. – V. 36. – P. 621–630.
344. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L. The Cucurbit[n]uril Family // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 4844–4870.
345. Isaacs L. Cucurbit[n]urils: From Mechanism to Structure and Function // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 619–629.
346. Marquez C., Nau W.M. Two Mechanisms of Slow Host–Guest Complexation between Cucurbit[6]uril and Cyclohexylmethylamine: pH-Responsive Supramolecular Kinetics // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 3155–3160.
347. Ong W., Kaifer A.E. Salt Effects on the Apparent Stability of the Cucurbit[7]uril–Methyl Viologen Inclusion Complex // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – P. 1383–1385.
348. Sindelar V., Silvi S., Kaifer A.E. Switching a molecular shuttle on and off: simple, pH-controlled pseudorotaxanes based on cucurbit[7]uril // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2185–2187.
349. Saleh N., Koner A.L., Nau W.M. Activation and Stabilization of Drugs by Supramolecular pKa Shifts: Drug Delivery Applications Tailored for Cucurbiturils // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 5398–5401.
350. Ong W., Kaifer A.E. Unusual Electrochemical Properties of the Inclusion Complexes of Ferrocenium and Cobaltocenium with Cucurbit[7]uril // *Organometallics.* – 2003. – V. 22. – P. 4181–4183.
351. Ko Y.H., Kim E., Hwang I., Kim K. Supramolecular assemblies built with host-stabilized charge-transfer interactions // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 1305–1315.
352. Mock W.L., Pierpont J. A cucurbituril-based molecular switch // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – P. 1509–1511.
353. Chakrabarti S., Mukhopadhyay P., Lin S., Isaacs L. Reconfigurable Four Component Molecular Switch Based on pH-Controlled Guest Swapping // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 2349–2352.
354. Wang W., Kaifer A.E. Electrochemical Switching and Size Selection in Cucurbit[8]uril-Mediated Dendrimer Self-Assembly // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 7042–7046.

355. Angelos S., Yang Y.-W., Patel K., Stoddart J.F., Zink J.I. pH-responsive supramolecular nanovalves based on cucurbit[6]uril pseudorotaxanes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2222–2226.
356. Bali M.S., Buck D.P., Coe A.J., Day A.I., Collins J.G. Cucurbituril binding of trans- $[\{\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\}_2(\text{micro-NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2)]_2^+$ and the effect on the reaction with cysteine // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 5337–5344.
357. Lee H.-K., Park K.M., Jeon Y.J., Kim D., Oh D.H., Kim H.S., Park C.K., Kim K. Vesicle formed by amphiphilic cucurbit[6]uril: versatile, noncovalent modification of the vesicle surface, and multivalent binding of sugar-decorated vesicles to lectin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 5006–5007.
358. Park K.M., Suh K., Jung H., Lee D.-W., Ahn Y., Kim J., Baek K., Kim K. Cucurbituril-based nanoparticles: a new efficient vehicle for targeted intracellular delivery of hydrophobic drugs // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 71–73.
359. Wang R., Macartney D.H. Cucurbit[7]uril host–guest complexes of the histamine H₂-receptor antagonist ranitidine // *Org. Biomol. Chem.* – 2008. – V. 6. – P. 1955–1960.
360. Hennig A., Bakirci H., Nau W.M. Label-free continuous enzyme assays with macrocycle-fluorescent dye complexes // *Nat. Methods* – 2007. – V. 4. – P. 629–632.
361. Bush M.E., Bouley N.D., Urbach A.R. Charge-Mediated Recognition of N-Terminal Tryptophan in Aqueous Solution by a Synthetic Host // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 14511–14517.
362. Gadde S., Batchelor E.K., Weiss J.P., Ling Y., Kaifer A.E. Control of H- and J-Aggregate Formation via Host–Guest Complexation using Cucurbituril Hosts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 17114–17119.
363. Liu Y., Shi J., Chen Y., Ke C.-F. Polymeric Pseudorotaxane Constructed from Cucurbituril and Aniline and Its Radical Cation Stabilization // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 7293–7296.
364. Eelkema R., Maeda K., Odell B., Anderson H.L. Radical Cation Stabilization in a Cucurbituril Oligoaniline Rotaxane // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 12384–12385.
365. Lee J.W., Ko Y.H., Park S.-H., Yamaguchi K., Kim K. Novel Pseudorotaxane-Terminated Dendrimers: Supramolecular Modification of Dendrimer Periphery // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 746–749.
366. Choi S., Lee J.W., Ko Y.H., Kim K. Pseudopolyrotaxanes Made to Order: Cucurbituril Threaded on Polyviologen // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – P. 3526–3531.

367. Rauwald U., Scherman O.A. Supramolecular Block Copolymers with Cucurbit[8]uril in Water // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 3950–3953.
368. Wagner B.D., Stojanovic N., Day A.I., Blanch R.J. Host Properties of Cucurbit[7]uril: Fluorescence Enhancement of Anilinonaphthalene Sulfonates // *J. Phys.Chem. B* – 2003. – V. 107. – P. 10741–10746.
369. Marquez C., Nau W.M. Polarizabilities Inside Molecular Containers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 4387–4390.
370. Bhasikuttan A.C., Mohanty J., Nau W.M., Pal H. Efficient Fluorescence Enhancement and Cooperative Binding of an Organic Dye in a Supra-biomolecular Host–Protein Assembly // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 4120–4122.
371. Wang R., Yuan L., Macartney D.H. A green to blue fluorescence switch of protonated 2-aminoanthracene upon inclusion in cucurbit[7]uril // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 5867–5869.
372. Montes-Navajas P., Corma A., Garcia H. Complexation and fluorescence of tricyclic basic dyes encapsulated in cucurbiturils // *ChemPhysChem* – 2008. – V. 9. – P. 713–720.
373. Halterman R.L., Moore, J.L., Mannel L.M. Disrupting aggregation of tethered rhodamine B dyads through inclusion in cucurbit[7]uril // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – P. 3266–3269.
374. Liu Y., Li C.-J., Guo D.-S., Pan Z.-H., Li Z. A Comparative Study of Complexation of β -Cyclodextrin, Calix[4]arenesulfonate and Cucurbit[7]uril with Dye Guests: Fluorescence Behavior and Binding Ability // *Supramol. Chem.* – 2007. – V. 19. – P. 517–523.
375. Nau W.M., Mohanty J. Taming fluorescent dyes with cucurbituril // *Int. J. Photoenergy* – 2005. – V. 7. – P. 133–141.
376. Rao T.V.S., Huff J.B., Bieniarz C. Supramolecular control of photophysical properties of cyanine dyes // *Tetrahedron* – 1998. – V. 54. – P. 10627–10634.
377. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 1973–2011.
378. Liu Y., Han B.-H., Chen Y.-T. Molecular recognition and complexation thermodynamics of dye guest molecules by modified cyclodextrins and calixarenesulphonates // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – V. 106. – P. 4678–4687.
379. Тулякова Е.В. Дизайн, синтез и исследования супрамолекулярных фоточувствительных систем, содержащих краун-соединения с различным сочетанием N, O, S – гетероатомов. // Диссертация. – 2007. – 154 С.
380. Ko Y.H., Kim E., Hwang I., Kim K. Supramolecular assemblies built with host-stabilized charge-transfer interactions. // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 1305–1315.

381. Jeon W.S., Ziganshina A.Y., Lee J.W., Ko Y.H., Kang J.-K., Lee Ch., Kim K. A [2]pseudorotaxane-based molecular machine: reversible formation of a molecular loop driven by electrochemical and photochemical stimuli. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 4097-4100.
382. Kang J.-K., Hwang I., Ko Y.H., Jeon W.S., Kim H.-J., Kim K. Electrochemically controllable reversible formation of cucurbit[8]uril-stabilized charge-transfer complex on surface. // *Supramol. Chem.* – 2008. – V. 20. – P. 149-155.
383. Sun S., Zhang R., Andersson S., Pan J., Zou D. Host-guest chemistry and light driven molecular lock of Ru(bpy)₃ – viologen with cucurbit[7-8]urils. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 13357-13363.
384. Andersson S., Zou D., Zhang R., Sun S., Sun L. Light driven formation of a supramolecular system with three CB[8]s locked between redox-active Ru(bpy)₃ complexes. // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – V. 7. – P. 3605-3609.
385. Zou D., Andersson S., Zhang R., Akermark B., Sun L. A host-induced intramolecular charge-transfer complex and light-driven radical cation formation of a molecular triad with cucurbit[8]uril. // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 73. – № 10. – P. 3775-3783.
386. Sun S., Andersson S., Zhang R., Sun L. Unusual partner radical trimer formation in a host complex of cucurbit[8]uril, ruthenium(II) tris-bipyridine linked phenol and methyl viologen. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 463-465.
387. Zhang H., Wang Q., Liu M., Ma X., Tian H. Switchable V-type [2]pseudorotaxanes. // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – № 5. – P. 3234-3237.
388. Sindelar V., Silvi S., Kaifer A.E. Switching a molecular shuttle on and off: simple, pH-controlled pseudorotaxanes based on cucurbit[7]uril. // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 2185-2187.
389. Sindelar V., Silvi S., Parker S.E., Sobransingh D., Kaifer A.E. Proton and electron transfer control of the position of cucurbit[n]uril wheels in pseudorotaxanes. // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P. 694-701.
390. Angelos S., Yang Y.-W., Patel K., Stoddart J.F., Zink J.I. pH-responsive supramolecular nanovalves based on cucurbit[6]uril. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2222-2226.
391. Tuncel D., Katterle M. pH-triggered dethreading-rethreading and switching of cucurbit[6]uril on bistable [3]pseudorotaxanes and [3]rotaxanes. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. – P. 4110-4116.

392. Angelos S., Khashab N.M., Yang Y.-W., Trabolsi A., Khatib H.A., Stoddart J.F., Zink J.I. pH clock-operated mechanized nanoparticles. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 12912-12914.
393. Hendry L.B., Mahesh V.B., Bransome Jr. E.D., Ewing D.E. Small molecule intercalation with double stranded DNA: Implications for normal gene regulation and for predicting the biological efficacy and genotoxicity of drugs and other chemicals // *Mutat. Res.* – 2007. – V. 623. – P. 53-71.
394. Wheate N.J., Brodie C.R., Collins J.G., Kemp S., Aldrich-Wright J.R. // *Mini-Rev. Med. Chem.* – 2007. – V. 7. – P. 627-648.
395. Baraldi P.G., Bovero A., Fruttarolo F., Preti D., Tabrizi M.A., Pavani M.G., Romagnoli R. DNA minor groove binders as potential antitumor and antimicrobial agents // *Med. Res. Rev.* – 2004. – V. 24. – P. 475-528.
396. Hurley L.H. DNA and its associated processes as targets for cancer therapy // *Nat. Rev. Cancer.* – 2002. – V. 2. – P. 188-200.
397. Armitage B.A. Cyanine dye–DNA interactions: intercalation, groove binding, and aggregation // *Topics in Current Chemistry.* - Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005. - V. 253. - P. 55–76.
398. Deligeorgiev T., Vasilev A. Cyanine dyes as fluorescent non-covalent labels for nucleic acid research // *Functional Dyes.* – Elsevier, 2006. - P. 137–183.
399. Fukuda R., Takenaka S., Takagi M. Metal ion assisted DNA-intercalation of crown ether-linked acridine derivatives // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1990. – P. 1028-1030;
400. McPhee M., Kern J., Hoster B., Kerwin S. Propargylic sulfone-armed lariat crown ethers: alkali metal ion-regulated DNA cleavage agents // *Bioorg. Chem.* – 2000. - № 8. - P. 98-118.
401. Moroshkina E., Zagoruiko N., Ovchinnikov D., Plekhanova N., Glibin E. Dependence of mode of DNA binding to benzocrown derivatives of actinocin on the size and distance from the chromophore of crown fragments // *Mol. Biol.* – 2002. P. 740-744.
402. Rohr K., Vogel S. Polyaza crown ethers as non-nucleosidic building blocks in DNA conjugates: synthesis and remarkable stabilization of ds DNA // *ChemBioChem.* – 2006. - № 7. – P. 463–470.
403. Ihmels H., Faulhaber K., Viola G. Evaluation of the DNA-binding properties of cationic dyes by absorption and emission spectroscopy // *Highlights in Bioorganic Chemistry: Methods and Applications* / Ed.: Schmuck C., Wennemers H. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004. – P. 172-190.

404. McGhee J.D., Hippel P.H. Theoretical aspects of DNA-protein interactions: cooperative and non-cooperative binding of large ligands to a one-dimensional homogeneous lattice // *J. Mol. Biol.* – 1974. – V. 86. – P. 469–489.
405. Bevington P.R., Robinson D.K. Data reduction and error analysis for the physical sciences, 3rd Ed. - Boston: McGraw-Hill, 2003. – P.67.
406. Cosa G., Focsaneanu K.-S., McLean J.R.N., McNamee J.P., Scaniano J.C. Photophysical properties of fluorescent DNA-dyes bound to single- and double-stranded DNA in aqueous buffered solution // *Photochem. Photobiol.* – 2001. - V. 73. - P. 585–599.
407. Cohen G., Eisenberg H. Viscosity and sedimentation study of sonicated DNA-proflavine complexes // *Biopolymers.* – 1969. – V. 8. – P. 45–55.
408. Dedon P.C. Determination of binding thermodynamics // *Current protocols in nucleic acid chemistry* / Ed.: Harkins E.W. - Indianapolis: John Wiley Sons, 2000.
409. Shiti C., Xu L. 1-(4-nitrophenyl)-3-(2-quinolyl) triazene as an extremely sensitive reagent for spectrophotometric determination of mercury // *Talanta.* – 1992. – V. 39. – P. 1395-1398.
410. Sevdic D., Fesete L., Meider H. Macrocyclic polythiaethers as solvent extraction reagents—III: Extraction and complex formation of silver (I) and mercury (II) picrates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1980. – V. 42 – P. 885-889.
411. Sevdic D., Meider H. Macrocyclic polythiaethers as solvent extraction reagents—II: Mercury (II) extraction and complex formation // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1977. – V. 39. – P. 1409-1413.